



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

농학석사 학위논문

폴리페닐렌설파이드 복합재료의 기계적 및 열적  
특성에 영향을 미치는 유리섬유/환원된  
그래핀옥사이드 복합보강재에 관한 연구

The combined effect of glass fiber/reduced graphene  
oxide reinforcement on the mechanical and thermal  
properties of polyphenylene sulfide composites.

2018년 2월

서울대학교 대학원  
바이오시스템·소재학부  
바이오소재공학전공  
변 주 희

폴리페닐렌설파이드 복합재료의 기계적 및 열적  
특성에 영향을 미치는 유리섬유/환원된  
그래핀옥사이드 복합보강재에 관한 연구

The combined effect of glass fiber/reduced graphene  
oxide reinforcement on the mechanical and thermal  
properties of polyphenylene sulfide composites.

지도교수 박 종 신

이 논문을 농학석사 학위논문으로 제출함  
2017년 11월

서울대학교 대학원  
바이오시스템·소재학부  
바이오소재공학전공

변 주 희

변주희의 석사 학위논문을 인준함  
2017년 12월

위 원 장      김 태 일      (인)

부위원장      박 종 신      (인)

위      원      이 기 훈      (인)

## 국문 초록

본 연구에서는 엔지니어링 플라스틱의 하나인 폴리페닐렌설파이드 (Poly(phenylene sulfide), PPS) 수지를 기반으로 유리섬유, 실레인 처리된 유리섬유, 환원된 그래핀옥사이드를 복합보강재를 이용하여 열적 특성과 기계적 물성이 우수한 고분자 복합재료를 제조 및 그 특성을 확인하였다.

그래파이트로부터 산화, 환원 반응을 통해 환원된 그래핀옥사이드를 제조하였고, FT-IR, 라만분광법, XPS를 통해 구조를 분석하였다. 이를 통해 화학적 처리에 의하여 산화, 환원 반응이 잘 일어났음을 확인하였다. 또한, 유리섬유와 환원된 그래핀옥사이드의 결합이 잘 형성될 수 있도록 실레인 커플링기를 유리섬유에 처리하였으며, XPS분석을 통해 실레인기 도입을 확인할 수 있었다.

복합재료의 제조는 이축압출기, 사출기를 이용하였으며, 폴리페닐렌설파이드/환원된 그래핀옥사이드 복합재료, 폴리페닐렌설파이드/유리섬유/환원된 그래핀옥사이드 복합재료, 폴리페닐렌설파이드/실레인 처리된 유리섬유/환원된 그래핀옥사이드를 제조하여 TCI, TGA, 인장강도 측정을 통하여 그 특성을 비교하였다. 이를 통해 열적, 기계적 물성이 우수한 복합재료는 실레인 처리된 유리섬유/환원된 그래핀옥사이드를 보강재로 사용했을 경우이며 이 때 환원된 그래핀옥사이드의 최적함량은 3wt%로 확인하였다.

---

**주요어 :** 폴리페닐렌설파이드, 그래파이트, 환원된 그래핀옥사이드, 유리섬유, 엔지니어링플라스틱, 고분자 복합재료, 열적 특성, 기계적 물성.

**학 번 :** 2016-21474

## 목 차

초 록 .....	i
목 차 .....	ii
List of Tables .....	v
List of Figures .....	vii
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 문헌 연구 .....	4
2.1 고분자 복합재료 .....	4
2.1.1 고분자 복합재료의 정의 .....	4
2.1.2 고분자 매트릭스 .....	5
2.1.2.1 엔지니어링플라스틱 .....	5
2.1.2.2 폴리페닐렌설파이드 .....	7
2.1.3 보강재 .....	9
2.1.3.1 그래핀 .....	9
2.1.3.2 유리섬유 .....	12
2.2 고분자 복합재료의 제조 .....	14
2.2.1 압출공정 .....	14
2.2.2 사출공정 .....	14

제 3 장 재료 및 방법 .....	15
3.1 재료 및 시약 .....	15
3.2 환원된 그래핀옥사이드의 합성 .....	15
3.3 유리섬유의 화학적 처리 .....	16
3.4 폴리페닐렌설파이드 복합재료 제조 .....	17
3.5 시험 분석법 .....	24
제 4 장 결과 및 고찰 .....	26
4.1 화학적 처리에 의해 환원된 그래핀옥사이드의 제조 .....	26
4.1.1 FT-IR 분석 .....	26
4.1.2 라만분석 .....	28
4.1.3 X선 광전자분광법(XPS) .....	31
4.2 화학적 처리된 유리섬유의 표면개질 .....	34
4.2.1 X선 광전자분광법(XPS) .....	34
4.3 접촉각 (Contact angle) 측정 .....	36
4.4 폴리페닐렌설파이드/환원된 그래핀옥사이드 복합재료 제조 .....	38
4.4.1 열전도도 특성 .....	38
4.4.2 형태학적 특성 .....	41
4.4.3 열분해 특성 .....	43
4.4.4 기계적 특성 .....	46
4.5 폴리페닐렌설파이드/환원된 그래핀옥사이드/유리섬유	

복합재료 제조 .....	49
4.5.1 열전도도 특성 .....	49
4.5.2 열분해 특성 .....	51
4.5.3 기계적 특성 .....	54
4.6 폴리페닐렌설파이드/환원된 그래핀옥사이드/실레인 처리된 유리섬유 복합재료의 제조 .....	59
4.6.1 열전도도 특성 .....	59
4.6.2 형태학적 특성 .....	61
4.6.3 열분해 특성 .....	63
4.6.4 기계적 특성 .....	67
제 5 장 결 론 .....	72
참고문헌 .....	74
Abstract .....	83

## List of Tables

Table 1. Thermal conductivities of various polymers .....	8
Table 2. Thermal conductivities of fillers .....	11
Table 3. Typical composition in wt% of E-glass and S-glass	13
Table 4. The composition of PPS/reduced graphene oxide composites .....	21
Table 5. The composition of PPS/neat glass fiber /reduced graphene oxide composites .....	22
Table 6. The composition of PPS/silane treated glass fiber/ reduced graphene oxide composites .....	23
Table 7. Raman $I_D/I_G$ peak ratio for graphite, graphene oxide, and reduced graphene oxide .....	30
Table 8. Relative percentages of elemental composition and C1s subpeaks in graphite, graphene oxide, reduced graphene oxide .....	33
Table 9. Relative percentages of elemental composition in neat glass fiber and silane treated glass fiber .....	35
Table 10. $T_{max}$ data of PPS/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide .....	45
Table 11. Tensile strength data of PPS/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide .....	48
Table 12. $T_{max}$ data of PPS/GF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide .....	53
Table 13. Tensile strength data of PPS/GF/RGO composites	



at various contents of reduced graphene oxide .....	57
Table 14. $T_{\max}$ data of PPS/SGF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide .....	66
Table 15. Tensile strength data of PPS/SGF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide .....	71

# List of Figures

Figure 1. Classification of various polymer. ....	6
Figure 2. Schemes of chemical structures for reduced graphene oxide (a)graphite, (b)graphene oxide, and (c)reduced graphene oxide. ....	19
Figure 3. Schemes of chemical structures for silane treated glass fiber. ....	20
Figure 4. FT-IR spectra of graphite, graphene oxide, and reduced graphene oxide. ....	27
Figure 5. Raman spectra of graphite, graphene oxide, and reduced graphene oxide. ....	29
Figure 6. XPS spectra of (a)graphite, (b)graphene oxide(GO), and (c)reduced graphene oxide(RGO). ....	32
Figure 7. Contact angle of (a)PPS, (b)neat glass fiber, and (c)silane treated glass fiber-reduced graphene oxide (SGF-RGO). ....	37
Figure 8. Thermal conductivity of PPS/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide. ...	40
Figure 9. SEM images of (a)PPS, (b)PPS/RGO composites, (c)PPS/3%RGO composites, and (d)PPS/5%RGO composites. ....	42
Figure 10. TGA curve of PPS/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide. ....	44
Figure 11. Tensile strength of PPS/RGO composites at various	

contents of reduced graphene oxide. ....	47
Figure 12. Thermal conductivity of PPS/10%GF/RGO and PPS/20%GF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide. ....	50
Figure 13. TGA curve of (a) PPS/10%GF/RGO composites, (b) PPS/20%GF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide. ....	52
Figure 14. Tensile strength of PPS/10%GF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide. ....	55
Figure 15. Tensile strength of PPS/20%GF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide. ....	56
Figure 16. Thermal conductivity of PPS/10%SGF/RGO and PPS/20%SGF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide. ....	60
Figure 17. SEM image of (a)PPS/GF/RGO composites, (b)PPS/SGF/RGO composites. ....	62
Figure 18. TGA curve of (a)PPS/10% SGF/RGO composites, (b)PPS/20% SGF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide. ....	65
Figure 19. Tensile strength of PPS/10%SGF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide. ....	69
Figure 20. Tensile strength of PPS/20%SGF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide. ....	70

## 제 1 장 서 론

현대 산업이 발전함에 따라 환경오염 등의 문제가 점점 늘어남에 따라 전 세계적인 각종 규제가 늘어나고 있다. 특히, 세계 자동차 산업은 지구 온난화와 자원고갈로 최대 격변기 직면해 있으며 온실가스 배출량은 25% 로 각국은 온실가스 배출억제를 위한 자동차 분야 규제 강화가 이루어지고 있다 [1]. 이에 따라, 환경규제에 따른 대응에 집중하고 있으며, 자동차 경량화 기술이 가장 현실적인 대안 중 하나로 고려되고 있다. 자동차 부품소재를 경량화 시키는 방법으로는 크게 3가지가 있다. 첫째는 기존 소재보다 가벼운 소재로 대체하는 방법, 둘째는 성형 및 가공기술을 개발하는 방법, 셋째는 기존 부품의 형태를 최적화 설계하는 방법으로 나눌 수 있다 [2,3].

이 중 기존 소재보다 가벼운 소재로 대체하는 방법의 재료로 엔지니어링플라스틱이 있다 [3]. 엔지니어링플라스틱은 내열성, 강도가 우수하여 기존 금속의 영역을 대체할 수 있는 소재로 자동차 경량화에 활용될 수 있는 범용 소재로 각광 받고 있다 [3,4]. 하지만 엔지니어링플라스틱은 높은 기계적 물성을 가짐에도 불구하고 고분자재료라는 한계점으로 인하여  $0.1 \sim 0.3 \text{ W/m.K}$  수준의 낮은 열전도도 값을 가지고 있다 [4]. 따라서 엔지니어링플라스틱을 다른 고분자[5] 또는 유리섬유[6], 탄소[7] 및 세라믹 [8] 과 같은 보강재와 함께 복합화 하여 열전도성 고분자 복합재료를 제조 하는 연구가 이루어지고 있다. 고분자 복합재료의 기계적 물성, 열전도도를 향상시키기 위해서는 매트릭스 내에서 열전도성을 가지는 보강재가 효과적인 네트워크 형성을 할 수 있도록 만들거나 인접한 보강재 사이 입자간 간격을 줄여 효율적인 열전달이 이루어지게 한다

[9].

본 연구에서는 슈퍼엔지니어링플라스틱 폴리페닐렌설파이드 Poly(phenylene sulfide), PPS)를 매트릭스로 이용하였다. 폴리페닐렌설파이드는 기계적 물성이 뛰어날 뿐만 아니라 내열성, 내화학적 및 난연성이 우수하다. 또한, 반결정고분자로 벤젠고리와 황 사이의 단일 결합의 구조를 가지고 있으며 90℃로 상대적으로 낮은 유리전이 온도를 가지며, 280℃의 높은 녹는점을 가진다 [10]. 하지만 폴리페닐렌설파이드가 높은 녹는점을 가지고 있음에도 불구하고, 0.226 W/mK의 낮은 열전도를 가지고 있다 [10]. 따라서 이를 보완하기 위하여 유리섬유와 환원된 그래핀옥사이드를 보강재로 사용하여 기계적 물성이 우수한 열전도성 고분자 복합재료를 제조하였다. 환원된 그래핀옥사이드는 그래파이트로부터 두 단계 반응에 의해 일어나는데, 첫 번째 단계는 그래파이트로부터 그래핀옥사이드가 생성되는 반응이며, 두 번째 단계는 그래핀옥사이드로부터 환원된 그래핀옥사이드가 생성되는 반응이다. 첫 번째 반응에서 생성되는 그래핀옥사이드는 그래파이트로부터 산화되는 과정에서  $sp^2$  구조가 깨지기 때문에 열전도도를 포함한 그래핀 고유의 뛰어난 물리적 특성이 없어지게 된다 [11,12]. 하지만 그래핀옥사이드에 환원제나 높은 열을 처리해주면 산소 작용기들이 제거 되고  $sp^2$  구조가 복원되면서 환원된 그래핀옥사이드(Reduced graphene oxide)가 생성되고 물리적 특성이 복원된다고 알려져 있다 [12,13]. 따라서 열전도도 보강을 위해 그래파이트로부터 그래핀옥사이드로 제조한 뒤 환원제 처리를 통하여 환원된 그래핀옥사이드를 복합재료에 사용하였다. 또한 환원된 그래핀옥사이드와 보강재로 사용된 유리섬유는 높은 강도를 지니고 있어서 고분자 복합재료에서 기계적 특성을 향상 시키는데 이용되고 있다 [6]. 하지만 유리섬유는 강한 친수성기를 가지고 있기 때문에 보강재로서 효과를 가지기 위해 유리 섬유 표

면을 실레인 커플링기를 도입하여 매트릭스와 결합력을 높여야 한다고 알려져 있다 [6]. 따라서 유리섬유와 환원된 그래핀옥사이드의 결합을 위해 아미노기가 달린 실레인을 도입하여 폴리페닐렌설파이드 복합재료 내에서 계면 결합력을 높이려고 하였다.

제조한 폴리페닐렌설파이드 복합재료에서 유리섬유의 전처리 유/무, 유리섬유와 환원된 그래핀옥사이드 함량에 따른 복합재료의 열적, 기계적 성질 증가를 확인하고자 하였다.

## 제 2 장 문헌 연구

### 2.1 고분자 복합재료

#### 2.11 고분자 복합재료의 정의

복합재료는 일반적으로 넓은 의미로는 물리적, 열적 성질 등이 서로 다른 두 가지 이상의 물질이 다양한 방법으로 혼합되어 단독으로 쓰일 때보다 유용한 기능을 발현하는 재료라고 칭할 수 있다. 이 때 각각의 소재가 원래의 물리적·화학적인 상태를 유지해야 한다. 또한 복합재료의 고분자 소재는 수지 그 자체의 물성만으로는 응용범위의 제한이 있기 때문에 효과적인 물성향상을 위해서 고분자 수지에 각종 유/무기 보강재를 혼합하여 사용하는 것이 일반적이다. 예를 들어, 물리적 성질인 기계적 강도 향상을 위해 가장 널리 사용되는 방법으로 유리섬유, 탄소섬유를 첨가하며, 열적 성질을 증가시키기 위해서는 그래핀, 탄소나노튜브, 세라믹 등 열전도도가 높은 보강재를 첨가한다 [14,15].

복합재료의 주요 구성요소는 매트릭스와 그것을 지지하는 섬유로 이루어져 있으며 섬유의 종류, 함량, 직경, 구조, 매트릭스의 종류와 함량에 따라서 재료의 성질에 영향을 주게 되므로 적절히 선택해야 한다 [16].

## 2.1.2 고분자 매트릭스

### 2.1.2.1 엔지니어링 플라스틱

현재 플라스틱은 다른 소재보다 경량성, 전기절연성, 녹슬지 않은 성질 등 우수한 성질을 가지고 있어 기존 소재의 대체는 물론, 많은 차세대 소재로 쓰이고 있다. 플라스틱의 응용분야는 일상품부터 시작하여 자동차, 전기 전자분야, 기계 부품, 화학 및 항공분야에 이르기까지 폭넓게 활용되고 있으며 종류들도 다양하다 [2,3].

Figure 1 에서는 플라스틱에 분류에 따른 그림을 나타내었다. 플라스틱의 종류는 크게 범용 플라스틱과 엔지니어링 플라스틱으로 나눌 수 있다[3]. 범용 플라스틱의 대표적인 예는 폴리에틸렌 (PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리염화비닐(PVC), 폴리스티렌(Polystyrene), ABS(Acrylonitrile Butadien styrene), 등이 있으며 대부분이 100℃ 정도에서 열 변형이 일어나게 된다. 반면에 엔지니어링플라스틱과 슈퍼엔지니어링 플라스틱은 유사한 성질을 가지고 있으며, 대표적인 예로는 PPS, POM, PA, PEEK, PSU가 있으며 이들은 600℃에 견딜 뿐만 아니라 강도와 탄성뿐 아니라 내충격성, 내마모성·내열성·내한성·내약품성·전기절연성이 뛰어나 생활용품, 전기전자 제품, 항공기 구조재 등 여러 분야에서 널리 사용된다 [3,10]. 특히 자동차, 전자 부품의 경량화, 고집적화, 고성능화에 따라 내열성, 내화학, 고강도 특성을 지닌 고분자 소재인 엔지니어링 플라스틱에 대한 수요가 늘어나고 있다. 엔지니어링 플라스틱의 사용 분야가 넓어지면서 최적의 소재로 엔지니어링 플라스틱에 대한 연구도 점차 진행되고 있다 [17-19].



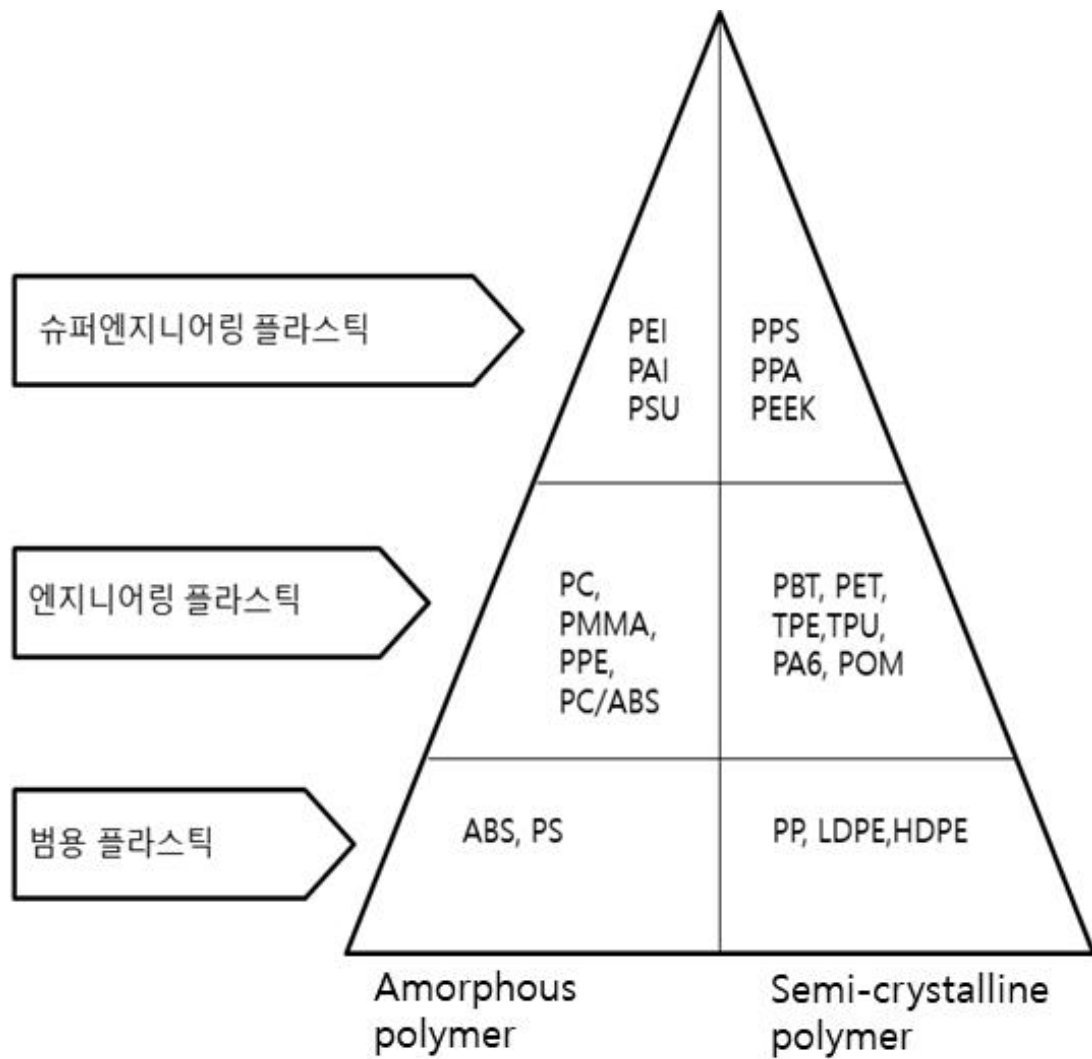


Figure 1. Classification of various polymers [10].

### 2.1.2.2 폴리페닐렌설파이드

폴리페닐렌설파이드 (Poly(phenylene sulfide), PPS)는 플라스틱의 범주 중 슈퍼엔지니어링 플라스틱에 속하며, 중합반응에 의해서 폴리페닐렌설파이드 고분자가 생성된다. Macallum은 처음으로 단계 성장 중합을 이용하여 폴리페닐렌설파이드를 합성하였는데 1,4-다이클로로벤젠, 황, 탄산나트륨의 반응을 이용하였다. Phillips도 유기 용매 하에서 1,4-다이클로로벤젠과 황산나트륨간의 중축합반응에 의해서 폴리페닐렌설파이드를 합성하였다 [20,21].

폴리페닐렌설파이드의 특성으로는 다른 고분자와는 달리 높은 열안정성, 우수한 화학적 저항성, 우수한 전기적 특성, 높은 강성 및 모듈러스를 가진다. 더욱이 폴리페닐렌설파이드는 가격이 상대적으로 싸고 우수한 가공 능력을 가지고 있기 때문에 가소성 고분자 연구 중에 매우 경쟁력 있는 재료이다. 또한 폴리페닐렌설파이드는  $T_g$ 는 88 °C~93 °C,  $T_m$ 은 280 °C~285 °C를 가지는 반결정성 고분자이다 [22]. 이러한 독특한 특성을 가지고 있기 때문에 폴리페닐렌설파이드는 금속의 대체적인 재료로의 활용이 증가하고 있다. 예를 들어, 자동차 부품, 전기 전자 부품 등 다양한 분야에 널리 활용됨에 따라 세계적인 수요 또한 매년 10 % 이상 증가하고 있다.

그러나 Table 1에서 알 수 있듯이 폴리페닐렌설파이드는 고분자라는 한계로 상대적으로 낮은 열전도도 값을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 폴리페닐렌설파이드 고분자 매트릭스에 보강재를 첨가하여 폴리페닐렌설파이드의 단점을 보완하려는 연구들이 진행되고 있다 [20-23].

Table 1. Thermal conductivities of various polymers [24]

Materials	Thermal conductivity at 25 °C (W/mK)
High density polyethylene(HDPE)	0.44
Polyphenylsulfone	0.35
Poly(ethylene vinyl acetate)	0.34
Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) copolymer	0.33
Low density polyethylene(LDPE)	0.3
Polyphenylene sulfide	0.226
Poly(butylene terephthalate)(PBT)	0.29
Polytetrafluoroethylene(PTFE)	0.27
Polyvinyl chloride(PVC)	0.19
Epoxy resin	0.19
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	0.25
Polysulfone(PSU)	0.22
Polymethylmethacrylate	0.21
Polycarbonate(PC)	0.20
Polyvinylidene difluoride(PVDF)	0.19
Polystyrene(PS)	0.14

## 2.1.3 보강재

### 2.1.3.1. 그래핀

그래핀은 탄소 원자 한 층으로 이루어진 벌집 형태 구조의 소재이며  $sp^2$  결합 구조의 가진 2차원적인 층으로 구성되어 있다. 또한 그래핀은 현재 발견된 물질 중에 가장 독특하고 강하면서도 얇은 물질이라고 알려져 있다. 따라서 이러한 그래핀의 2차원적 구조와 독특한 특성은 우수한 열전도성, 뛰어난 전기전도성, 유연하면서 가벼운 성질을 띠게 만든다 [25]. Table 2 에는 보강재 따른 열전도도를 나타냈다. 그래핀은 다른 보강재와 비교하였을 때 열전도도가 우수하여 디스플레이, 전자, 전기 분야 등 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다 [26,27].

현재 알려진 그래핀의 합성 방법은 여러 가지가 있는데 화학 증착법 (CVD), 화학적 박리, 흑연으로부터 기계적 박리 방법이 있다. 이 방법 중에 강산을 이용하는 화학적 박리법이 많이 사용되고 있다. 이 방법은 표면적이 넓고 파우더 형태로 제조가 가능하며 대량생산 가능성, 화학적 개질이 쉬워 다른 소재와 하이브리드 시키는 방법이 있다 [27,28].

화학적 박리법은 용매를 기반으로 하는 방법으로서 그래파이트에 강산을 처리하여 층간 산소 관능기의 삽입 후 층간  $\pi$ - $\pi$  상호작용 및 반데르발스 힘을 감소시켜 그래핀옥사이드가 된다. 이 반응은 Hummers, Staudenmeier, Brodie 의 실험 방법에 의해서 일어난다. 그래핀옥사이드는 에폭사이드, 하이드록실, 카보닐, 카복시 관능기를 가진 평면 구조로 친수성을 가지게 되므로 물 분자들이 층 안으로 쉽게 들어올 수 있고, 탄소 층 사이에 공유 결합 된 산소 및 비공유 결합 된 물을 가지고 있는

화합물이 된다. 또한 그래핀옥사이드의 화학적 구조는 열적으로 불안정한 상태이므로 전기적, 열적 성질을 거의 갖지 않으며, 단독으로 사용하지 않는다. 따라서 산화제를 통해 그래핀옥사이드를 환원시키면 사라졌던 그래파이트의 열적, 화학적 성질이 복구되면서 환원된 그래핀옥사이드가 형성된다. 그래핀옥사이드를 환원시키는 방법으로는 중성분위기에서 열처리 또는 하이드라진, 수소화 붕소 나트륨, 하이드로퀴논, 비타민. 등을 이용한 화학적 공정이 있다 [11].

즉, 이러한 환원방법을 통해 화학반응이 일어나면 환원된 그래핀옥사이드는 전도도가 다시 회복 되며, 그래핀의 성질을 띠게 되면서 가볍고, 열전도성이 우수해지게 된다 [12,13].

Table 2. Thermal conductivities of fillers [29]

Materials	Thermal conductivity at 25 °C (W/mK)
Aluminum (Al)	247
Gold (Au)	315
Copper (Cu)	398
Lead	30
Molybdenum	142
Tungsten	155
Invar	10
Aluminum Nitride	320
Silicon Carbide	270
Graphite	400
Carbon nanotubes	2000-6000
Diamond	1000
Aluminum Nitride (AlN)	317
Silicon Carbide (SiC)	270
Boron Nitride (BN)	280
Aluminum Oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	28
Silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	302
Nickel	92
Silver	440
Graphene	5000

### 2.1.3.2. 유리섬유

유리섬유는 복합재료에서 가장 널리 사용되고 있는 섬유 중 하나이다. 특히 고분자 기질 복합재료에서 가장 널리 사용되고 있는데 높은 강도, 투명성 및 내 화학성을 지니고 있기 때문이다. 따라서 많은 구조용 복합재료, 인쇄 회로 기판 및 광범위한 특수 제품은 유리 섬유를 보강재로 사용하여 제조 된다 [6,30].

보강재로 쓰이는 유리섬유는 비정질 재료이며, 무정형 화합물 실리카 계 화합물로 형성된다. 유리에는 실리카 이외에 알루미늄, 붕소, 칼슘 등의 산화물도 유리의 종류에 따라 다양한 비율로 존재한다.

일반적으로 사용되는 유리 섬유의 화학적 조성은 Table 3에 나와 있다. 범용으로 사용되는 유리 섬유는 E-glass 이며 전체 유리의 90 % 이상을 구성하고 있다. E-glass는 다른 종류의 유리보다 더 나은 전기 절연 특성이 있으며 비용 및 가공 이점 때문에 복합 산업 분야에서 가장 선호되는 섬유이다 [31,32].

유리섬유의 표면은 수지와 친화성을 거의 가지고 있지 않다. 따라서 보강재로서 효과를 가지기위해 유리 섬유 표면을 커플링기를 도입하여 매트릭스와 결합력을 높인다 [33]. 일반적으로 커플링기는 유리섬유 표면과 반응을 일으키는 부분과, 유/무기 및 고분자와 상용성을 가지는 부분으로 나누어져 있다. 따라서 실레인 커플링기를 도입할 시에는 관능기 간 결합력이 최대인 것을 선택하여야 한다 [34].

Table 3. Typical composition in wt% of E-glass and S-glass [35]

Material	Composition in wt %	
	E-glass	S-glass
Silicon Oxide	55.0	65.0
Aluminum Oxide	14.0	25.0
Magnesium Oxide	1.0	10.0
Sodium Oxide	0.5	–
Boron Oxide	7.0	–
Calcium Oxide	22.0	–



## 2.2 고분자 복합재료의 제조

### 2.2.1. 압출공정

일반적으로 고분자 가공은 압출기를 사용하여 제조를 한다. 압출의 힘을 통해 밀어 내는 방식이고 대부분의 열가소성수지의 경우 스크루형 연속 혼합기에 의해서 컴파운딩 가공을 한다. 현재 사용되고 있는 혼합기는 형태에 따라 여러 가지가 있지만 크게 단축 압출기(Single screw extruder), 이축 압출기(Twin screw extruder)가 널리 사용되어진다. 단축 압출기(Single screw extruder)의 경우에는 수지의 흐름과 스크루의 방향이 일정하여 믹싱 효과가 크지 않다. 하지만 이축 압출기(Twin screw extruder)는 두 개의 나사를 가지고 있어서 고분자를 가공하는데 높은 효능과 우수한 혼합 효과를 가진다. 따라서 금속, 세라믹, 고분자 복합재료 등 다양한 재료 분야에서 활용된다 [34].

### 2.2.2. 사출공정

압출공정으로 얻어 낸 고분자를 펠렛타이저로 펠렛타이징을 한 뒤 금형에 투입 후 가공하는 공정으로 일반적인 플라스틱의 제조에 쓰이는 방법이다. 사출공정의 종류로는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 사출압력 방식(injection pressure)과 사출압축방식(injection compression)이 있다. 사출 공정은 온도, 압력, 속도에 따라서 성형품이 달라지므로 성형 조건을 최적화 시켜야 한다 [36].

## 제 3 장 재료 및 방법

### 3.1 재료 및 시약

폴리페닐렌설파이드는 (PPS, Density=1.36g/cm<sup>3</sup>)는 Initz Co., Ltd., Korea에서 펠렛 형태를 구매하여 사용하였다. 복합재료의 보강재로 사용한 그래파이트는 Junsei Chemical Co., Ltd. Korea 제품을 사용하였다. 유리섬유는 Jushi Co.,Ltd China의 제품을 구매하여 사용하였다. 환원된 그래핀옥사이드와 실레인 처리 하는 유리섬유를 제조하는 과정에서 황산과 ethyl alchhol(EtOH)은 Samchun Chemical Co., Ltd Korea, 과망간산칼륨, 아스크로브산 및 과산화수소는 Junsei Chemical Co., LTD, Japan를 이용하였다.

### 3.2. 환원된 그래핀옥사이드의 합성

그래파이트로부터 환원된 그래핀옥사이드의 합성은 Hummers' method에 의하여 진행되었다. 먼저 그래파이트 파우더 2 g 과 황산 92 ml 를 ice bath 조건에서 6시간 동안 교반시킨다. 교반시키는 동안 열이 발생될 수 있으므로 ice bath 조건을 유지시킨다. 6시간 동안 교반시킨 후, 과망간산칼륨을 7g 넣고 다시 2시간동안 교반 시킨다. 이때에도 열이 발생될 수 있으므로 ce bath 조건을 유지시킨다. 교반시키는 동안 색은 검은색에서 초록색으로 변하게 된다. 2시간 교반을 시킨 후 상온에서 15시간을 두면 농도가 진해지게 되고 초록색에서 갈색으로 변하게 된다.

그런 다음 증류수로 PH가 중성이 될 때 까지 수세하였다. PH가 중성이 되면 원심분리기를 이용하여 남아 있는 불순물을 제거하였다. 이후, 100°C 진공오븐에서 12시간 건조하여 그래핀옥사이드를 얻을 수 있었다. 산화된 그래핀을 다시 환원시키기 위해 비타민인 아스코르브산과 암모니아수를 이용해 그래핀옥사이드를 환원시키고, 진공오븐에서 12시간 동안 건조시켰다. 그 결과 환원된 그래핀옥사이드를 얻을 수 있었다. Figure 2에서 화학적 처리에 관한 모식도를 나타내었다.

### 3.3. 유리섬유의 표면 개질

환원된 그래핀옥사이드와 유리섬유를 결합시키기 위해서는 실레인 커플링기를 이용하여 Figure 3 과 같이 화학적 처리를 하였다. 유리섬유와 환원된 그래핀옥사이드의 실레인 처리는 에탄올 용액 100ml에 APTES, 유리섬유, 환원된 그래핀옥사이드를 첨가한 후, 40°C의 온도로 2시간 흔드는 교반하였다. 이후, 증류수로 수세한 다음 80°C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 실레인 처리된 유리섬유-환원된 그래핀옥사이드를 얻을 수 있었다.

### 3.4 폴리페닐렌설파이드 복합재료 제조

폴리페닐렌설파이드/환원된 그래핀옥사이드 복합재료는 다음과 같이 제조하였다. 제조된 샘플들은 Table 4 와 같다. 폴리페닐렌설파이드와 환원된 그래핀옥사이드를 에탄올 100 ml 에 부은 다음, 10분 동안 초음파 처리를 하였다. 이후 100°C 진공 오븐에서 용매가 증발될 때까지 건조를 하였고 폴리페닐렌설파이드/환원된 그래핀옥사이드 혼합물을 얻을 수 있었다. 얻어진 혼합물은 이축압출기 (Bautek, BA11)를 이용하여 나노복합재료로 제조하였다. 이축압출기의 조건 토크는 2.58 Nm, 속도는 185%로 맞추고, 각각의 온도는 Header 285 °C, Zone 1 310 °C, Zone2 320 °C, Zone3 320°C, Zone4 300 °C, Zone5 210 °C 로 설정한 뒤 혼합물을 feeder에 투입한 후 압출 시켰다.

폴리페닐렌설파이드/유리섬유/환원된 그래핀옥사이드 복합재료도 위 3.4.1에서 시행한 복합재료와 같이 이축압출기를 이용하여 제조하였으며 Table 5 와 같다. 이용한 이축압출기는 L/D 40, barrel diameter 11 mm인 이축압출기 (Bautek, BA11)를 이용하여 복합재료를 압출하였다. 이축압출기의 토크는 2.58 Nm, 속도는 185%로 맞추고, 각각의 온도는 Header 285 °C, Zone 1 310 °C, Zone2 320 °C, Zone3 320 °C, Zone4 300 °C, Zone5 210 °C 로 설정한 뒤 샘플을 투입한 후 압출 시켰다. 압출된 복합재료는 필라멘트 형태였다.

폴리페닐렌설파이드/환원된 그래핀옥사이드/실레인 처리된 유리섬유 복합재료도 위 3.4.1에서 시행한 복합재료와 같이 이축압출기를 이용하여

제조하였으며 Table 6 과 같다.

위에서 제조한 3종류의 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 시편을 만들기 위해 사출을 시행하였다. 사출은 사출기(Bautek)을 이용하여 RPM 100, 프레스 스피드 7.5Hz 조건으로 진행하였다. 사출 결과 Dog-bone 형태의 시편을 얻었다.

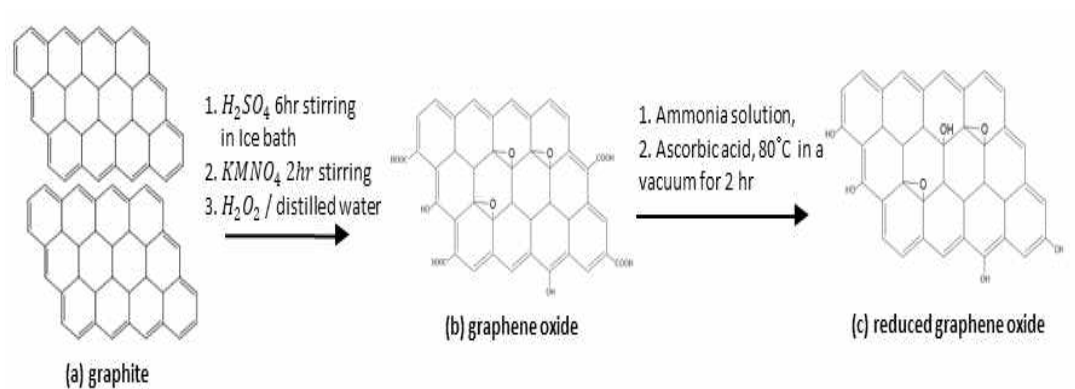


Figure 2. Schemes of chemical structures for reduced graphene oxide (a)graphite, (b)graphene oxide, and (c)reduced graphene oxide. [37].

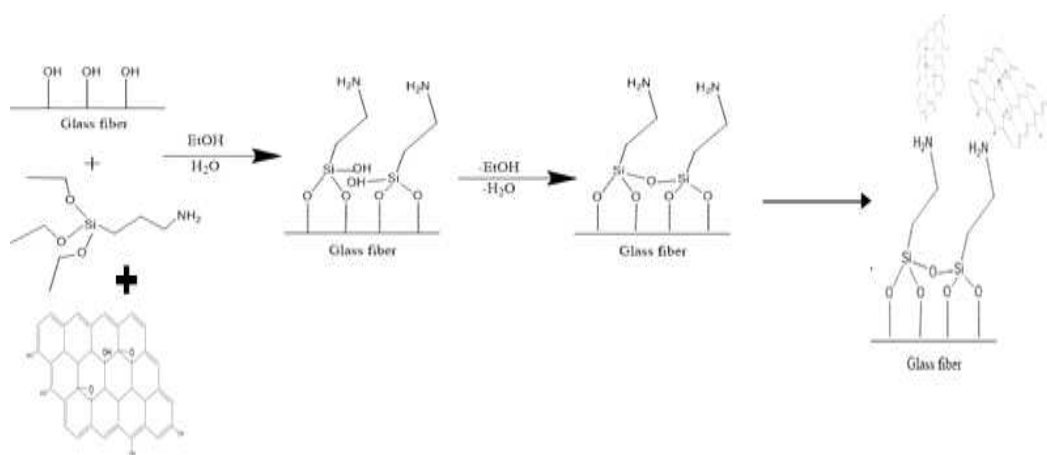


Figure 3. Schemes of chemical structures for silane treated glass fiber.

Table 4. The composition of PPS/reduced graphene oxide composites

Samples	PPS	Reduced Graphene oxide (g) (1wt%,3wt%, 5wt%)
PPS	200g	
PPS/1%RGO		2g
PPS/3%RGO		6g
PPS/5%RGO		10g



Table 5. The composition of PPS/neat glass fiber/reduced graphene oxide composites

Samples	PPS	Neat glass fiber (g) (10wt%, 20wt%)	Reduced graphene oxide(g) (1wt%,3wt%, 5wt%)
PPS/10%GF	200g	20g	
PPS/10%GF/1%RGO			2g
PPS/10%GF/3%RGO			6g
PPS/10%GF/5%RGO			10g
PPS/20%GF	200g	40g	
PPS/20%GF/1%RGO			2g
PPS/20%GF/3%RGO			6g
PPS/20%GF/5%RGO			10g

Table 6. The composition of PPS/silane treated glass fiber/reduced graphene oxide composites

	PPS	Silane treated glass fiber (g) (10wt%, 20wt%)	Reduced graphene oxide(g) (1wt%, 3wt%, 5wt%)
PPS/10%SGF	200g	20g	
PPS/10%SGF/1%RGO			2g
PPS/10%SGF/3%RGO			6g
PPS/10%SGF/5%RGO			10g
PPS/20%SGF	200g	40g	
PPS/20%SGF/1%RGO			2g
PPS/20%SGF/3%RGO			6g
PPS/20%SGF/5%RGO			10g

### 3.5 시험 분석법

그래파이트의 산화 환원 과정에서 도입된 관능기의 확인을 위해 적외선 분광법 (FT-IR, Nicolet iS5, Thermo scientific Inc. USA)을 시행하였다. KBR Pallet을 제조한 뒤  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  파장 영역에서  $4\text{ cm}^{-1}$ 의 해상도로 32회 스캔하여 측정하였다.

그래파이트로부터 산화 환원의 반응이 일어났는지 구조 분석을 하기 위해 라만분광법(Raman Spectrometer ,T64000, HORIBA, FRANCE)을 이용하였다.  $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  파장 영역에서 관찰하였고,  $I_D/I_G$  비율을 계산하여 산화 환원 반응으로 인한 관능기 도입 및  $sp^2$  혼성 구조에서  $sp^3$  혼성 구조로 변화 되는지를 관찰하였다.

결합에너지를 측정함으로써 원소의 조성 및 화학 결합 상태를 관찰하기 위해 X-선 광전자 분광법(XPS, AXIS SUPRA, Kratos, U.K)를 시행하였다. 그래파이트의 산화 환원 반응에서는 탄소, 산소원자에 대해 분석하였으며, 유리섬유의 개질 반응에서는 아미노기가 달린 실레인기에 따른 반응을 확인하기 위해 탄소, 산소, 질소, 규소 원소 분석을 하였다.

접촉각 측정은 접촉각 측정기(contact shape analyzer, Krüss, DSA100)를 사용하여, 상온에서 증류수를 재료 위에 떨어뜨려 sessile drop 방법으로 준비한 재료의 물에 대한 접촉각을 측정하였다.

폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열전도도는 C-therm TCI 기기를 이용하여 ASTM D7984기준에 의하여 MTPS법 (Modified Transient Plane Source)으로 측정하였다. 시편은 25°C 조건에서 5회 측정 후 평균 값을 얻었다.

제조된 복합재료의 파단면 구조를 관찰하기 위해서 백금 코팅기로 코팅 후 전계방출형 주사전자현미경 (FE-SEM SU70, Hitachi)을 이용하여 구조를 관찰하였다.

폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열분해 거동은 열중량 분석기(TGA, Q-5000 IR, TA instruments, Inc, USA)를 이용하여 측정하였다. 조건은 질소조건에서 10°C/min에서 시행 후  $T_{max}$  값을 평균 내어 사용하였다.

인장강도를 측정하기 위해서 ASTM D638 기준에 의하여 사출 시편들을 제작하였고 Universal Testing Machine(UTM)을 이용하여 load cell 5kN, 10mm/min 조건으로 4회 측정 후 평균 내어 사용하였다.

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1 화학적 처리에 의해 환원된 그래핀옥사이드

#### 4.1.1 FT-IR 분석

그래파이트로부터 합성된 그래핀옥사이드, 환원된 그래핀옥사이드의 관능기화는 FT-IR 특성피크를 Figure 4에 나타내었다. 아무 처리하지 않은 그래파이트는 C=C 결합 외엔 특성 피크를 찾을 수 없었지만, 산 처리에 의해 그래파이트가 그래핀옥사이드로 산화가 되면 하이드록실기(-OH), 카르보닐기(-CO-), 에테르(-O-) 결합이 생성됨을  $3448\text{cm}^{-1}$ ,  $1724\text{cm}^{-1}$ ,  $1587\text{cm}^{-1}$ ,  $1040\text{cm}^{-1}$ 에서 피크를 확인할 수 있었다. 이것은 그래파이트에 강산을 처리하면  $sp^2$  결합이 깨지면서 관능기가 도입되어  $sp^3$  결합이 형성됨을 알 수 있다. 그러나 다시 그래핀옥사이드를 환원시키게 되면 환원된 그래핀옥사이드에서는 하이드록실기(-OH), 카르보닐기(-CO-), 에테르(-O-) 피크가 현저히 작아지거나 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 환원된 그래핀옥사이드 피크에서는  $1040\text{cm}^{-1}$ ,  $1724\text{cm}^{-1}$  피크가 사라짐을 확인하였으며 이에 따라 환원 반응이 일어남을 확인하였다 [13].

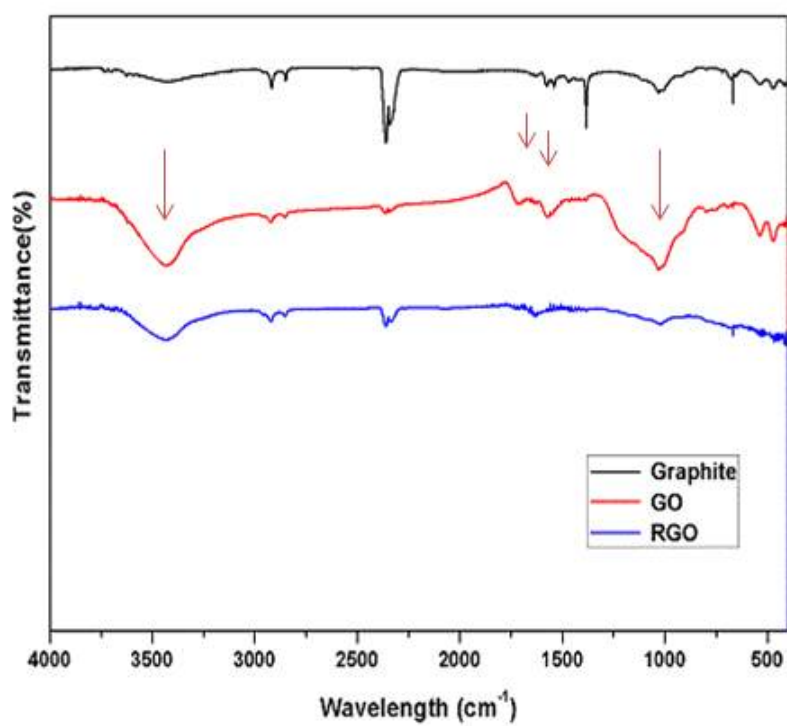


Figure 4. FT-IR spectra of graphite, graphene oxide, and reduced graphene oxide.

### 4.1.2 라만분석

화학 반응에 따른 관능기 정성적 도입을 알아보기 위해 라만 스펙트럼을 통해 분석하였다. 탄소 소재에서의 라만 스펙트럼의 관찰은 주로 1200~1700  $\text{cm}^{-1}$  사이에서 두 주요 피크를 관찰할 수 있다. 두 주요 피크는 1583, 1354  $\text{cm}^{-1}$  피크에서 확인할 수 있으며 이 피크는 G, D 피크라 일컫는다 [38].

주로 diamonded mode인 D peak 는 탄소의 특정 결함으로부터 나타나는 피크이며, G peak는  $sp^2$  탄소를 나타내는 그래파이트 구조와 상응한다. 화학 반응에 의한 라만 스펙트럼은 Figure 5를 통해 확인할 수 있다.

그래파이트로부터 그래핀옥사이드로 화학적 산화가 일어나면 구조의 파괴와 결함이 일어나면서 결정 영역에서  $sp^2$  탄소의 크기가 감소하여 G 밴드의 Peak 이 줄어들고 D 밴드의 Peak이 늘어남을 알 수 있다. 이때 나타나는 피크를  $I_d/I_g$  비율을 통하여 구조 변화를 알 수 있다. Table 7에서 확인할 수 있듯이 그래파이트로부터 산화가 일어난 그래핀옥사이드는  $I_d/I_g$  가 증가함을 알 수 있다. 즉  $I_d/I_g$  증가는 산소 반응기로 인한 불규칙한 구조의 증가하고 탄소의 결함이 일어나 혼성구조가  $sp^2$  에서  $sp^3$  로 바뀐 것을 나타낸다.

또한 환원제 첨가로 그래핀옥사이드로부터 환원된 그래핀옥사이드가 형성되는데  $I_d/I_g$  비율의 감소로  $sp^3$  구조에서  $sp^2$  구조로 혼성 구조가 회복 되는 것을 알 수 있다 [38,39].

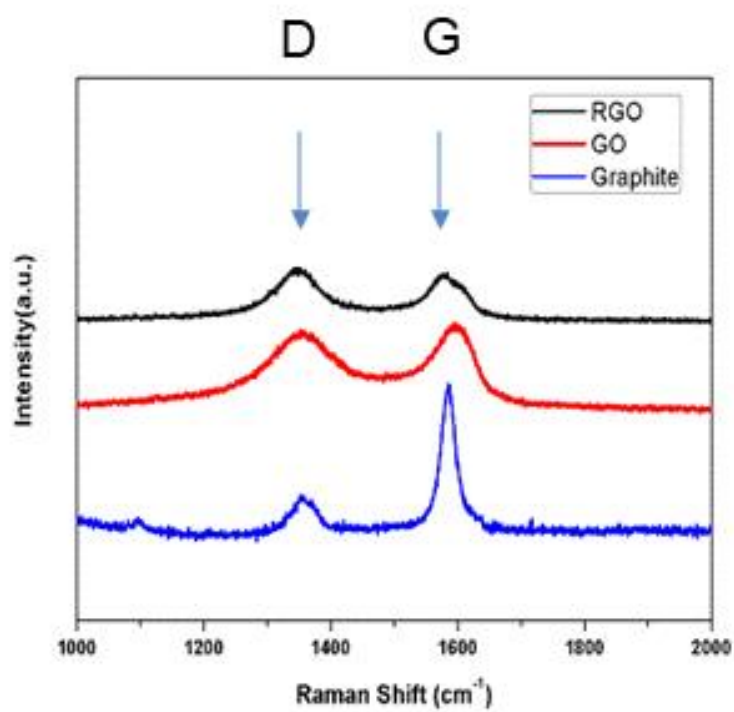


Figure 5. Raman spectra of graphite, graphene oxide, and reduced graphene oxide.



Table 7. Raman  $I_D/I_G$  peak ratio for graphite, graphene oxide, and reduced graphene oxide

	Graphite	GO	RGO
$I_D/I_G$	0.31	1.73	1.43

### 4.1.3 X-선 광전자 분광법(XPS)

그래파이트로부터 환원된 그래핀옥사이드 합성을 정량적으로 분석하기 위해 시행한 X-선 광전자 분광법 (XPS) 결과를 나타내었다. Table 8은 그래파이트의 화학적 합성에 따른 정량적인 구조변화이다.

그래파이트의 XPS 분석에서는 Figure 6과 Table 8 에서 확인할 수 있듯이 C-C stretching이 284.5 eV에서 나타남에 따라 아무것도 첨가되지 않은 그래파이트에는 산소 단량기가 없는 것을 확인할 수 있다. 그래핀옥사이드의 deconvolution 피크를 보게 되면 그래핀옥사이드의 탄소원자에서 벤젠 링 (284.5eV), 에폭시 탄소 (C-O, 286.8 eV), 카보닐기 탄소 (C = O, 287.8 eV) 그리고 카르복실기탄소 (-COOH, 289.0 eV)에서 피크 값을 확인할 수 있다.

이는 그래파이트가 산화되어  $sp^2$  구조가 깨지고 반응이 일어났음을 알 수 있다. Figure 6에서 환원된 그래핀옥사이드의 C1s를 보면 그래핀옥사이드의 환원이 진행되면서 그래핀옥사이드의 C1s 보다 피크 정도가 작아진 것을 볼 수 있다. 즉 GO 의 C1s 을 보면 카보닐기, 카르복실기, 산화되지 않은 산소기능기를 가진 탄소 와 같은 탄소 원자를 가진 다른 관능기의 산화정도와 비교했을 때 환원제에 의하여 환원이 일어난 것을 알 수 있다. XPS 분석을 통해 그래핀옥사이드로부터 환원된 그래핀옥사이드로 환원과정이 잘 일어난 것을 비교해 볼 수 있다 [39-42].

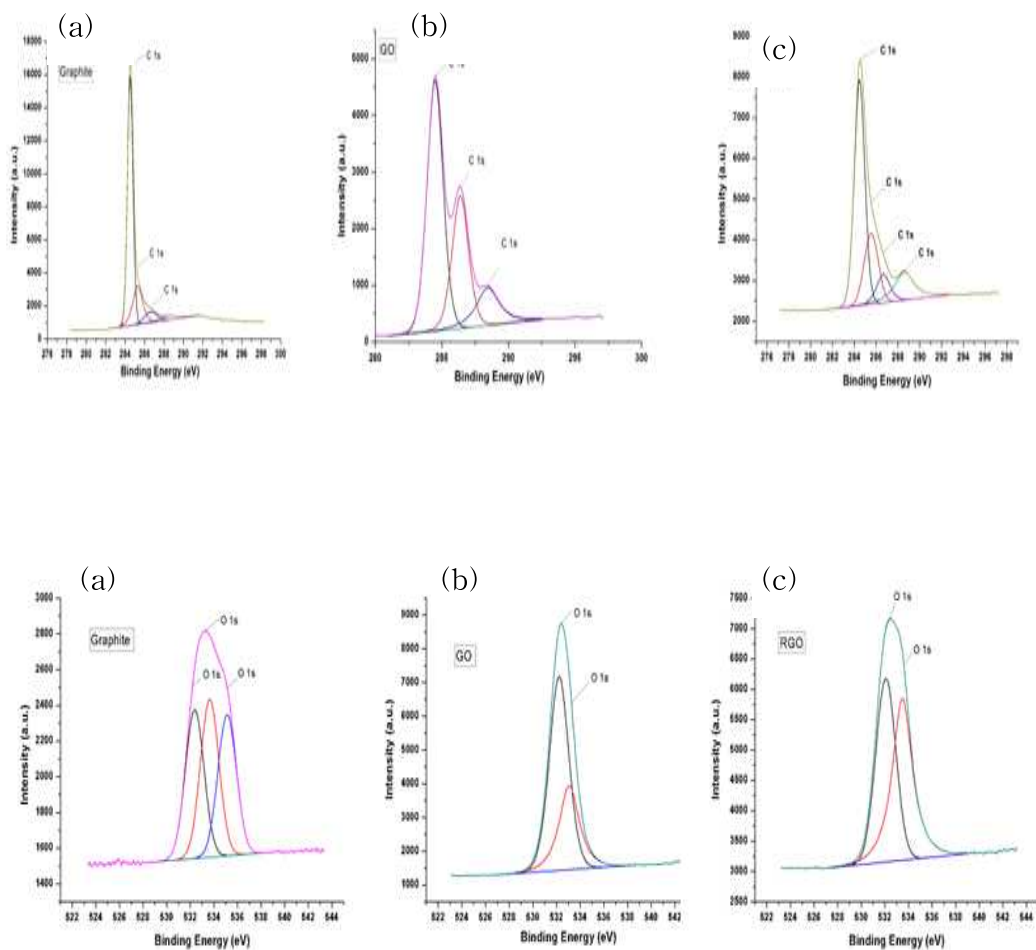


Figure 6. XPS spectra of (a) graphite, (b) graphene oxide (GO), and (c) reduced graphene oxide (RGO).

Table 8. Relative percentages of elemental composition and C1s subpeaks in graphite, graphene oxide, reduced graphene oxide

sample	Elemental composition (At%)		C1s (At%)		
			$sp^2$	C-O	C=O
	C	O	284.5eV	286.8eV	287.8eV
Graphite	90.32	9.69	79.01	6.14	4.17
GO	66.31	33.69	37.2	20.09	9.02
RGO	73.73	26.27	39.96	23.08	10.69

## 4.2 화학적 처리된 유리섬유

### 4.2.1 관능기 도입에 따른 환원된 유리섬유의 X-선 광전자 분광법(XPS)

유리섬유의 실레인 처리를 더 정량적으로 분석하기 위해 시행한 XPS 결과를 나타내었다. Table 9는 유리섬유의 실레인기 처리에 따른 정량적인 구조 변화이다.

유리섬유에 실레인 커플링기를 처리함에 따라 N 1s 피크는 402 eV에서 나타나고, Si 2p 피크는 103 eV에서 나타나게 된다. 이는 실레인기 처리에 따라 유리섬유에 실레인기가 도입된 것을 알 수 있으며 Table 9를 통해서도 N, Si 기의 증가를 통해 실레인 처리된 유리섬유임을 알 수 있다 [43].

Table 9. Relative percentages of elemental composition in neat glass fiber and silane treated glass fiber

sample	Elemental composition (At%)			
	C	O	N	Si
Neat glass fiber	52.49	35.36	0	12.16
Silane treated glass fiber	41.91	40.49	1.43	16.15

### 4.3 접촉각(Contact angle) 측정

접촉각은 고체와 액체간의 각을 측정함으로써 구할 수 있으며, 각을 측정하는 방법으로는 Sessile drop method 과 Wilhelmy plate method 의 두 가지 방법이 있다. Sessile drop method 는 액체를 고체에 떨어뜨려 고체에 생기는 각을 측정하는 것으로 여러 상호 작용에 의해서 기인된다고 알려져 있다. 접촉각 측정을 통하여 고체 물질의 친수성 소수성 등의 물성을 측정할 수 있다 [44-48].

본 연구에서는 폴리페닐렌설파이드, 유리섬유, 실레인 처리된 유리섬유-환원된 그래핀옥사이드의 표면에 물을 떨어뜨려 각각의 접촉각 측정을 통해서 복합재료에 상용성을 측정하고자 하였다. Figure 7에서는 측정한 접촉각을 나타내었다. 이에 따라 (b)는 아무처리 하지 않은 유리섬유이고, (c)는 실레인을 처리한 유리섬유-환원된 그래핀옥사이드로 실레인과 환원된 그래핀옥사이드를 처리함에 따라 각도의 유사함에 따라 (a)인 폴리페닐렌설파이드와 젖음성이 우수함을 확인할 수 있었다.

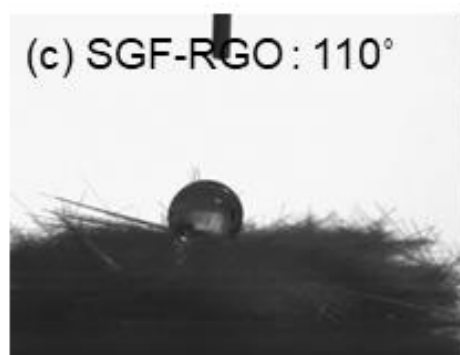
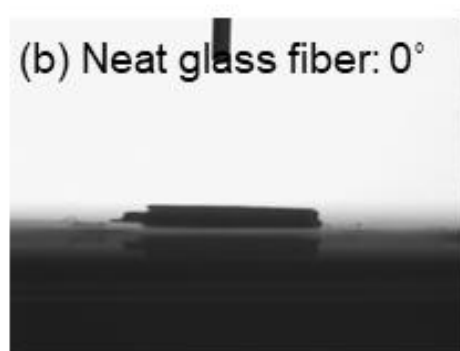


Figure 7. Contact angle of (a)PPS, (b)neat glass fiber, and (c)silane treated glass fiber-reduced graphene oxide.



## 4.4. 폴리페닐렌설파이드/환원된 그래핀옥사이드/ 복합재료 제조

### 4.4.1. 열전도도 특성

고체는 원자가 규칙적으로 배열한 구조로 되어 있는 형태로 열전달 경로는 두 가지 방식에 의해서 일어난다 [48]. 포논(phonon)에 의해서 일어나는 격자 진동과, 자유전자를 통해서 열이 전도되는 전자 전도가 있다. 고분자와 같은 비금속 재료에서는 금속에서의 자유전자와 달리 포논(phonon)의 진동에 의해 이루어진다고 알려져 있다. 특히 비금속재료 내에서 각 원자는 각각의 위치에서 정지해 있지 않고 격자 진동하고 있다 [9]. 즉, 원자간 상호작용에 의하여 한 원자에 머무르지 않고 파(wave)를 통해서 매트릭스 내에서 전달되게 된다. 포논의 이동을 방해하는 요소로는 경계면 산란, 고분자 매트릭스와 필러간의 계면결합, 포논-포논 산란 등이 있다. 따라서 고분자 매트릭스 내에서 열전도도를 높이기 위해서는 열전달 경로가 잘 형성 되어서 포논 입자가 산란되지 않고 쉽게 이동할 수 있어야 한다 [49,50].

이론적으로 알려진 폴리페닐렌설파이드의 열전도도는  $0.226 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 로 낮은 열전도도를 가진다 [51,52]. 본 연구에서는 환원된 그래핀옥사이드, 유리섬유를 사용하여 열전도도를 높이려고 하였다. 환원된 그래핀옥사이드 함량에 따른 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열전도도 변화는 Figure 8과 같다. 열전도도 값은 환원된 그래핀옥사이드의 함량에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이는 매트릭스 내에 퍼져있는 환원된 그래핀옥

사이드가 전자 전달 체 역할을 하여 열전도도를 향상 시킨다고 판단된다. 즉, 환원된 그래핀옥사이드의 함량이 증가할수록 그것들의 입자 간 거리가 가까워지게 되며 매트릭스인 폴리페닐렌설파이드 내에서 열전달 경로가 잘 형성 되고 따라서 포논 입자가 산란되지 않고 쉽게 이동할 수 있다는 것을 알 수 있다 [48,49].

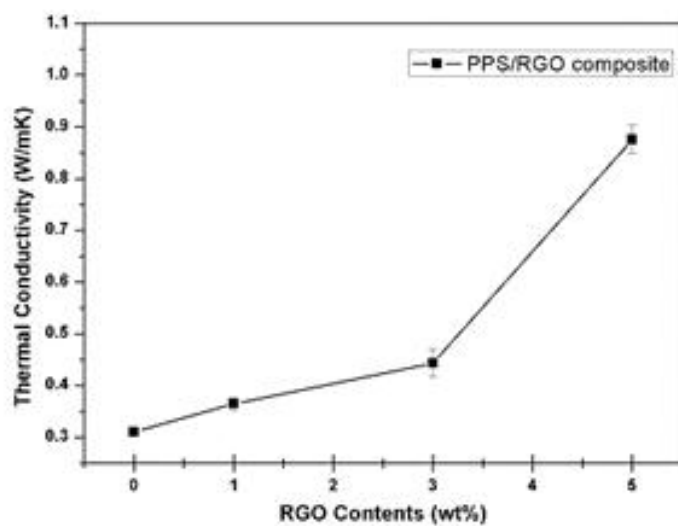


Figure 8. Thermal conductivity of PPS/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide.

#### 4.4.2. 형태학적 특성

고분자 복합재료 제조 시에 매트릭스 내에 보강재들의 균일한 분산은 복합재료의 물성에 영향을 미친다. 따라서 적절한 양으로 균일하게 분산을 하는 것이 이상적인 제조법이다 [19].

본 연구에서는 폴리페닐렌설파이드 매트릭스 내에 보강재들의 균일한 분산을 위해 환원된 그래핀옥사이드를 처리한 뒤 이를 확인하기 위해 Figure 9에서 FE-SEM으로 파단면을 확인해 보았다. (a)는 아무처리하지 않은 폴리페닐렌설파이드이며 (b)는 폴리페닐렌설파이드에 1% 환원된 그래핀옥사이드를 첨가한 복합재료의 파단면이다. 아무처리하지 않은 폴리페닐렌설파이드에 1% 환원된 그래핀옥사이드를 첨가하게 되면 환원된 그래핀옥사이드가 폴리페닐렌설파이드 매트릭스 내에 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있다. (c)는 환원된 그래핀옥사이드 함량을 3%로 증가시킨 것인데 (b)의 파단면과 차이점은 거의 보이지 않았다. (d)는 환원된 그래핀옥사이드 함량을 5% 첨가한 파단면이다. 환원된 그래핀옥사이드가 폴리페닐렌설파이드 매트릭스 내에 균일하게 분산되어 있지 않고 뭉쳐있는 것이 보인다. 즉, (b)와 (c)의 경우 매트릭스 내에 환원된 그래핀옥사이드가 전체적으로 분산되어 매트릭스와 잘 결합되어 있는 것을 볼 수 있지만, (d)에서는 보강재들의 과다하게 혼입되어 뭉침 현상 (aggregation)이 일어나 매트릭스와 상호작용을 잘 하지 못함을 알 수 있다 [19]. 따라서 환원된 그래핀옥사이드가 1%, 3 % 첨가 되었을 때 폴리페닐렌설파이드 매트릭스 내에서 가장 균일하게 분산되어 있으며, 고르게 네트워크 형성을 한 것을 관찰할 수 있었다.

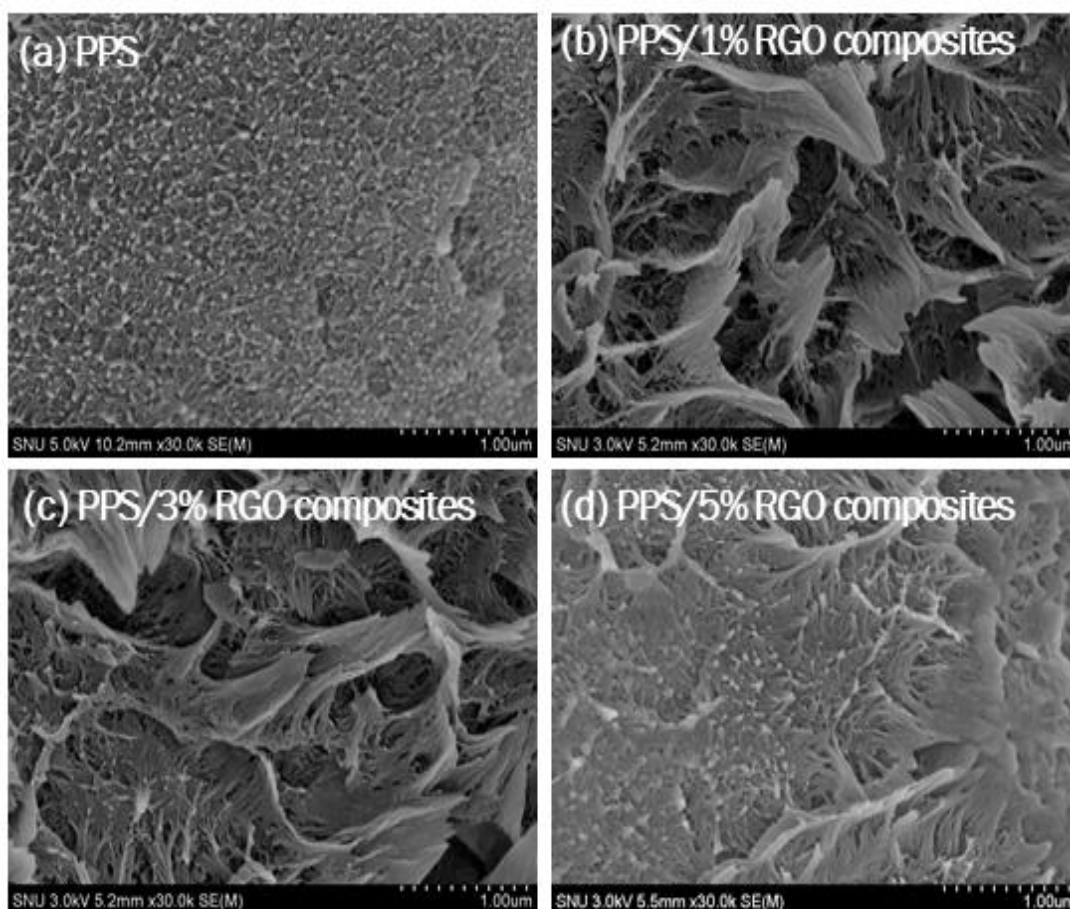


Figure 9. SEM images of (a) PPS, (b) PPS/1% RGO composites, (c) PPS/3% RGO composites, and (d) PPS/5% RGO composites.

#### 4.4.3 열분해 특성

폴리페닐렌설파이드를 포함한 엔지니어링 플라스틱은 뛰어난 내열성을 가지고 있다. 따라서 폴리페닐렌설파이드 복합재료에서도 열분해 특성을 유지하는지 알아보기 위해 TGA를 측정해보았다. Figure 10은 폴리페닐렌설파이드/유리섬유/환원된 그래핀옥사이드 복합재료에서 유리섬유와 환원된 그래핀옥사이드의 함량(1%, 3%, 5%)에 따른 TGA 곡선을 나타내고 있고, 열분해온도를 Table 10에 정리하여 나타내었다. 고분자로 이루어진 복합재료는 열에 의한 변형 등 물리적인 변화와 고분자 주사슬 및 결사슬의 절단, 가교, 산화 등 의 화학적인 변화가 일어난다.

Figure 10 과 Table 10 에서 보이는 바와 같이 환원된 그래핀옥사이드의 소량 첨가로 높은  $T_{max}$  온도가 얻어짐을 알 수 있다. Table 10 에서 아무 처리하지 않은 폴리페닐렌설파이드의  $T_{max}$  값은 537.55 °C를 나타내었다. 여기에 보강재로 환원된 그래핀옥사이드를 첨가함에 따라  $T_{max}$ 은 PPS/1%RGO 538.86°C, PPS/3%RGO 539.14°C, PPS/5%RGO 540.67°C로 증가하였다. 이에 따라, 아무 처리하지 않은 폴리페닐렌설파이드에 비해 보강재를 첨가함으로써 열적 안정성을 향상시킬 수 있다. 특히,  $T_{max}$ 온도가 제일 높은 PPS/5%RGO 인 시편의 경우 가장 열안정성이 우수하게 나타났다. 열 안정성이 향상 된 것은 그래핀의 분산으로 인해 열전달이 장벽이 되고 따라서 분해가 일어나는 동안 부산물의 분해가 제한되어 천천히 일어나기 때문이다 [53,54]. 이를 통해 환원된 그래핀옥사이드의 높은 열전도도가 폴리페닐렌설파이드 복합재료에서도 보강재로 열분해 거동에 영향을 미쳤음을 알 수 있고 폴리페닐렌설파이드 복합재료 내에서 적절하게 방열 효과를 내는 것을 확인할 수 있다.

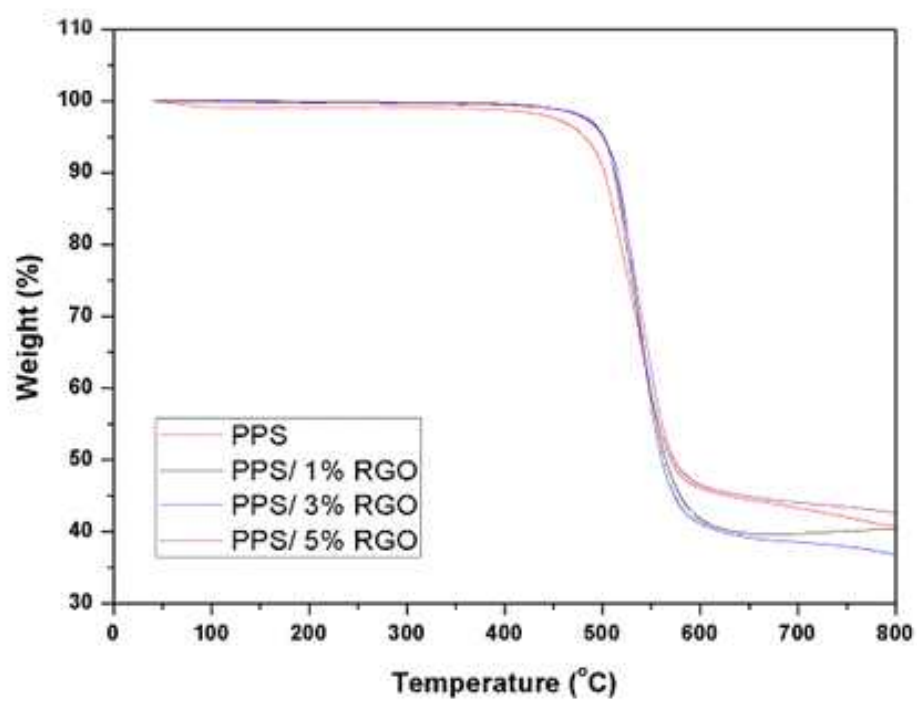


Figure 10. TGA curve of PPS/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide.

Table 10.  $T_{\max}$  data of PPS/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide

Samples	$T_{\max}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
PPS	537.55
PPS/1%RGO	538.86
PPS/3%RGO	539.14
PPS/5%RGO	540.67



#### 4.4.4 기계적 특성 분석

Figure 11 은 환원된 그래핀옥사이드 함량에 따른 기계적 물성인 인장강도 측정 그래프이며 값을 Table 11에 정리하였다. 환원된 그래핀옥사이드 함량이 1 wt% 일 때까지는 47.87 MPa로 증가하다가 3 wt%, 5 wt%가 되면 42.16 MPa, 29.90 MPa로 인장강도가 감소하게 된다. 이는 환원된 그래핀옥사이드 함량이 1 wt% 일 때는 매트릭스인 폴리페닐렌설파이드와 환원된 그래핀옥사이드간의 결합력이 강해서 고분자 사슬의 움직임이 적어지고 견고해져 인장강도가 증가한다. 그러나 환원된 그래핀옥사이드의 함량이 증가할수록 매트릭스 폴리페닐렌설파이드 수지와 결합력이 약해져 인장강도가 떨어지는 것으로 판단된다 [55].

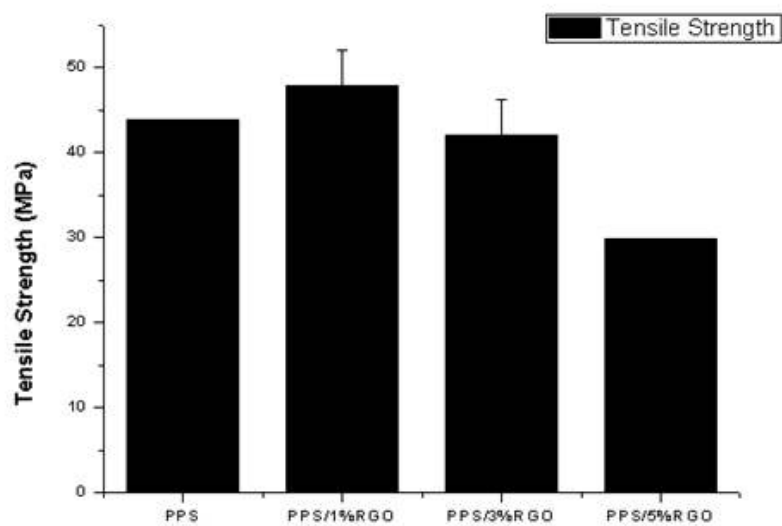


Figure 11. Tensile strength of PPS/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide.

Table 11. Tensile strength data of PPS/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide

Samples	Tensile strength(MPa)
PPS	43.83
PPS/1%RGO	47.87
PPS/3%RGO	42.16
PPS/5%RGO	29.90

## 4.5 폴리페닐렌설파이드/유리섬유/환원된 그래핀옥사이드 복합재료 제조

### 4.5.1. 열전도도 특성

앞서 Figure 8에서 열전도도가 환원된 그래핀옥사이드의 함량에 따라 일정하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 폴리페닐렌설파이드/유리섬유/환원된 그래핀옥사이드 복합 재료의 열전도도 그래프를 Figure 12에 나타내었다. Figure 12에서는 유리섬유를 보강재로 추가하여 환원된 그래핀과 유리섬유 함량에 따른 열전도도 변화를 확인하였다. 유리섬유의 함량이 10 % 인 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열전도도를 폴리페닐렌설파이드/환원된 그래핀옥사이드 복합재료와 비교해보았을 때, 환원된 그래핀옥사이드 함량에 따른 열전도도는 향상되었음을 알 수 있다. 유리섬유 함량을 20 % 넣었을 때는 10 % 넣었을 때보다 열전도도가 약간 증가함을 확인하였다. 이에 따라 매트릭스 내에서 유리섬유가 그래핀옥사이드와 연결시켜주는 다리 역할을 하며 열전달을 더 용이하게 하여, 따라서 열전도도를 향상 시킨다는 것을 알 수 있다 [48].

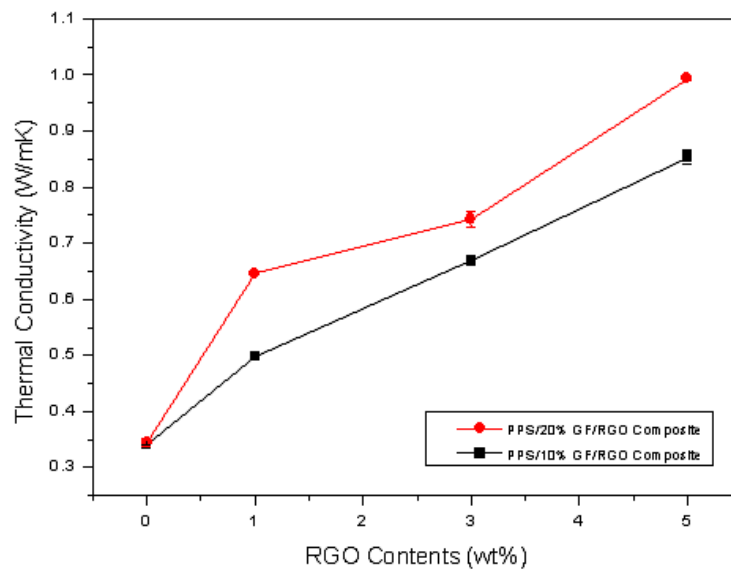


Figure 12 . Thermal conductivity of PPS/10%GF/RGO and PPS/20%GF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide.

## 4.5.2 열분해 특성

폴리페닐렌설파이드/유리섬유/환원된 그래핀옥사이드 복합재료의 열분해 특성인 TGA 그래프를 Figure 13에 나타내었다. Figure 13의 (a)에서는 유리섬유를 10 wt%로 (b)에서는 유리섬유를 20 wt%로 고정하고 환원된 그래핀옥사이드의 함량별 첨가에 따른 열안정성 측정 결과를 확인하였고 그 수치를 Table 12에 정리하였다.

유리섬유를 10 wt% 첨가하였을 때  $T_{max}$  값을 보면 환원된 그래핀옥사이드를 1 wt% 첨가하였을 때 감소하다가 3 wt%일 때  $T_{max}$  값이 546.423 °C로 최대가 된다. 하지만 5 % 함량을 첨가하였을 때는  $T_{max}$  값이 540.98 °C로 감소하게 된다. 환원된 그래핀옥사이드를 1 wt% 첨가하였을 때  $T_{max}$  값이 감소한 것은 매트릭스와 보강재 간에 결합력이 약해져 열분해 성질에 영향을 미친 것으로 판단된다. 즉 보강재인 유리섬유에 아무 처리 하지도 않았기 때문에 네트워크 형성에 부분적으로만 영향을 끼친 것으로 생각된다.

또한, 유리섬유 보강재의 함량을 20 wt% 증가시킨 복합재료는 유리섬유 함량이 10 wt%인 복합재료와 비슷한 경향성을 보였다. Wang의 연구에서도 유리섬유의 함량 증가할 때  $T_{max}$ 가 거의 변하지 않는 결과에 따라 복합재료의 열분해거동에는 거의 영향을 미치지 않음을 확인하였다 [54].

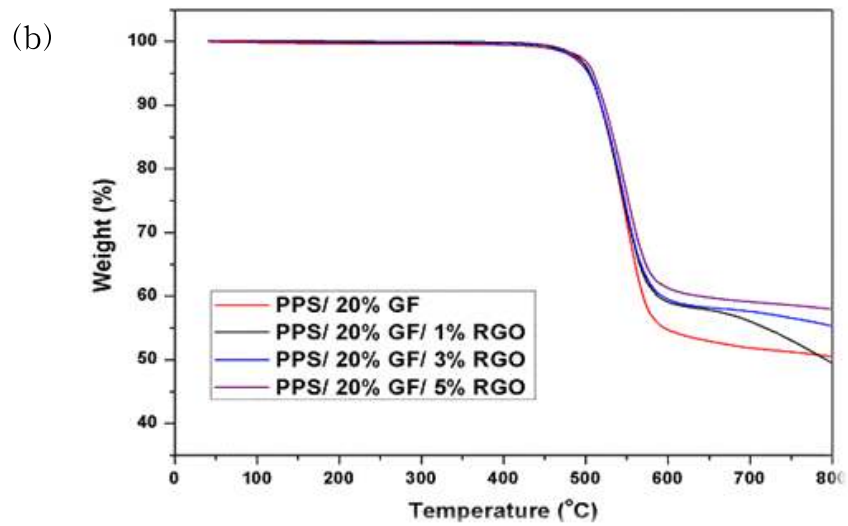
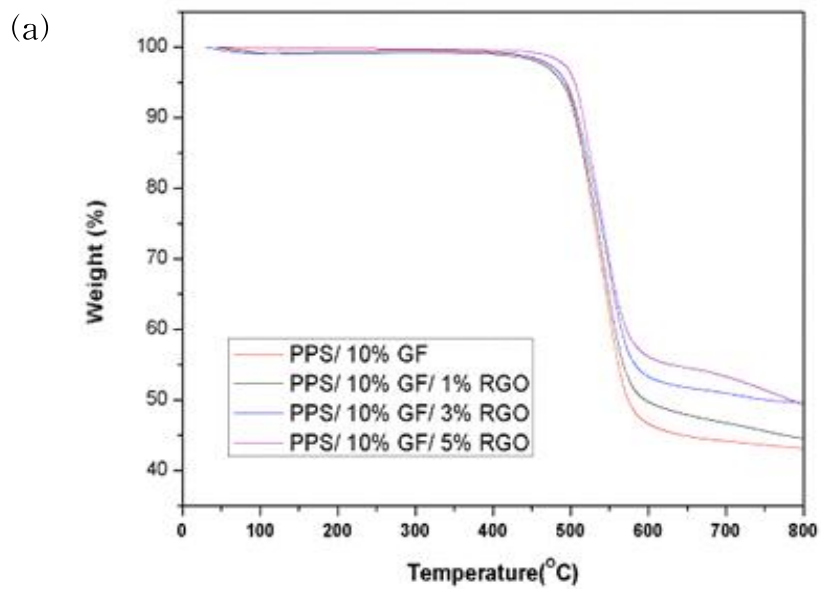


Figure 13. TGA curve of (a) PPS/10%GF/RGO composites, (b)PPS/20%GF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide.

Table 12.  $T_{\max}$  data of PPS/GF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide

Samples	$T_{\max}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
PPS/10%GF	545.30
PPS/10%GF/1%RGO	542.0
PPS/10%GF/3%RGO	546.423
PPS/10%GF/5%RGO	540.98
PPS/20%GF	549.20
PPS/20%GF/1%RGO	543.86
PPS/20%GF/3%RGO	545.78
PPS/20%GF/5%RGO	548.75



### 4.5.3 기계적 특성

환원된 그래핀옥사이드 함량 증가에 따라 저하되는 기계적 물성을 보완하기 위해 유리섬유를 10 wt% , 20 wt% 첨가하여 환원된 그래핀옥사이드 함량에 따라 기계적 특성을 측정하였다.

유리섬유와 환원된 그래핀옥사이드 함량에 따른 기계적 물성 변화를 Figure 14, 15 에 나타냈고, 정확한 수치를 Table 13 에 정리하였다.

Figure 14, 15 에서 환원된 그래핀옥사이드의 함량에 따라 인장강도가 달라짐을 알 수 있었다. 보강재인 환원된 그래핀옥사이드의 함량이 3 wt%일 때 까지 증가하다가 다시 감소하였다.

하지만 환원된 그래핀옥사이드 함량에 따른 변화는 크지 않아서 유리섬유의 함량을 20 wt%로 증가시켰다. 이에 따라 유리섬유 함량이 증가할수록 인장 강도가 증가하는 효과를 볼 수 있었다. 유리섬유가 20 wt% 일 때 환원된 그래핀옥사이드 함량에 따른 변화에서도 유리섬유가 10 wt% 일 때와 유사하였으며 Table 13 에서 복합재료 내에서 환원된 그래핀옥사이드의 최적함량이 3 wt%인 것을 알 수 있었다. 이에 따라, 환원된 그래핀옥사이드의 함량이 증가할수록 매트릭스와 보강재간의 계면 접착력이 강해지고 따라서 고분자 사슬의 움직임이 줄어들게 됨을 확인할 수 있었다. 이는 보강재인 환원된 그래핀옥사이드와 유리섬유가 매트릭스 내에 계면 접착이 적절하게 이루어져있으며, 따라서 고분자의 유동성을 증가시켜 인장강도를 증가시키는 것으로 판단된다 [56].

그러나 환원된 그래핀옥사이드 함량이 5 wt% 가 되면 인장강도가 감소함이 관찰되었다. 이것은 매트릭스 내에 과도한 보강재들이 첨가되어 보강재간에 응집이 일어난 것으로 볼 수 있다 [56-58].

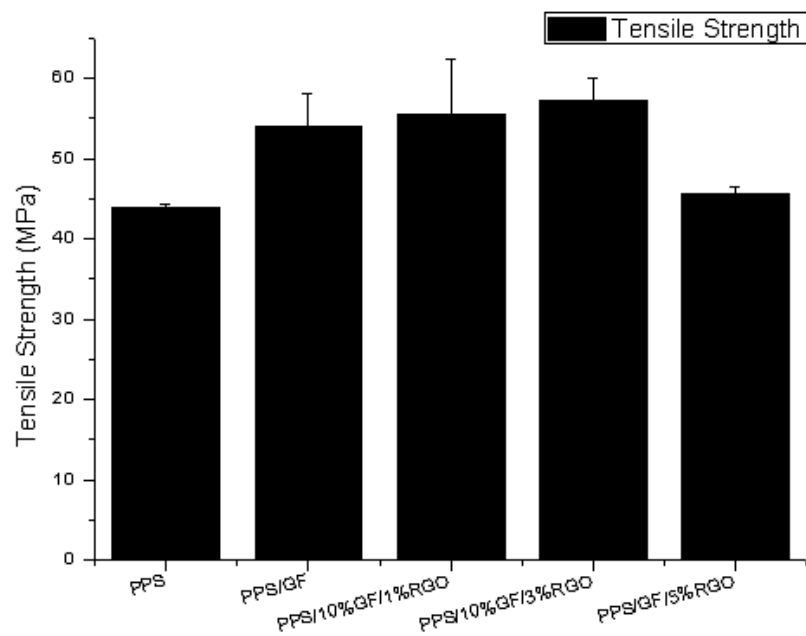


Figure 14. Tensile strength of PPS/10%GF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide.

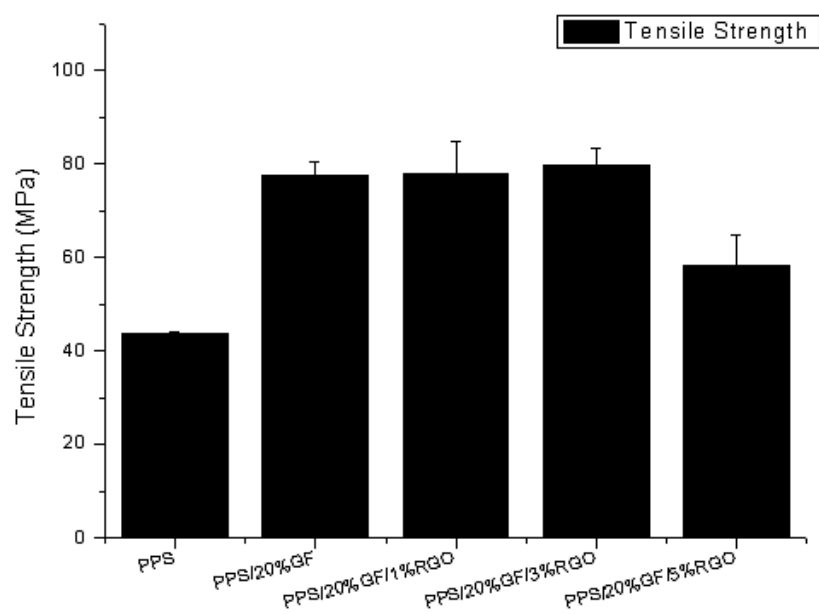


Figure 15. Tensile strength of PPS/20%GF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide.

Table 13. Tensile strength data of PPS/GF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide

Samples	Tensile strength (MPa)
PPS/10%GF	53.9
PPS/10%GF/1%RGO	55.5
PPS/10%GF/3%RGO	57.2
PPS/10%GF/5%RGO	45.7
PPS/20%GF	64.5
PPS/20%GF/1%RGO	68.1
PPS/20%GF/3%RGO	68.8
PPS/20%GF/5%RGO	49.7

따라서 적절한 양의 보강재가 첨가 되었을 때 환원된 그래핀옥사이드와 유리섬유가 고분자 매트릭스 내에서 네트워크를 형성하는 다리 역할을 하게 되고 이에 따라 상용성이 증가하여 기계적 물성에 영향을 주게 된다 [42,59,60].

## 4.6 폴리페닐렌설파이드/실레인 처리된 유리섬유/ 환원된 그래핀옥사이드 복합재료 제조

### 4.6.1 열전도도 특성

유리섬유에 실레인을 처리하였을 때의 기계적 물성 변화를 실레인을 처리한 뒤 복합재료를 만들었을 때가 처리하지 않았을 때보다 증가하는 것을 알 수 있었고 Figure 16에 나타내었다.

이는 유리섬유에 실레인을 처리하지 않았을 때보다 실레인을 처리하였을 때 유리섬유가 고분자 매트릭스 내에서 환원된 그래핀옥사이드가 이동할 수 있도록 네트워크를 잘 형성한다는 것을 보여준다. 즉, 유리섬유와 환원된 그래핀옥사이드 두 보강재가 고분자 매트릭스 내에 고르게 분산되어 열전달 경로가 잘 형성되고 포논 입자가 쉽게 이동하여 열전도도를 증가시킨 것으로 판단된다 [48,51].

유리섬유의 20 wt%로 함량을 증가시켰을 경우는 유리섬유의 함량과 관계없이 열전도도 값은 일정하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 매트릭스 내에서 유리섬유가 그래핀옥사이드와의 다리 역할을 하면서 열전달을 더 용이하게 하여 열전도도를 향상 시킨다는 것을 알 수 있다 [9,50,52].

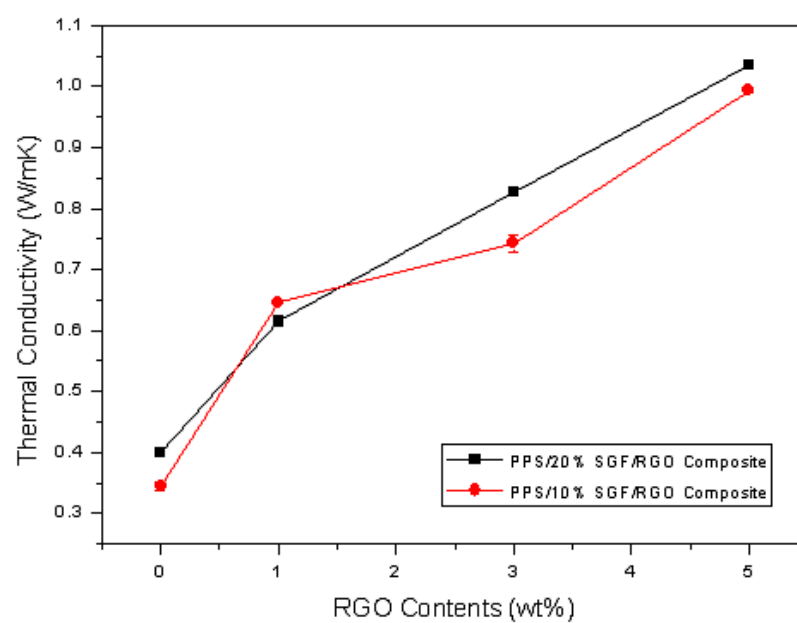


Figure 16. Thermal conductivity of PPS/10%SGF/RGO and PPS/20%SGF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide.

#### 4.6.2 폴리페닐렌설파이드/실레인 처리된 유리섬유/환원된 그래핀옥사이드 복합재료의 형태학적 구조 특성

유리섬유에 실레인 처리 여부에 따른 매트릭스 내에 보강재들의 분산을 Figure 17 에서 FE-SEM을 통해 확인해 보았다. 파단면 관찰 결과 (a)는 실레인기를 처리하지 않은 유리섬유 복합재료인 경우 Pore가 형성되고, 불균일한 네트워크 형성이 관찰되었다. (b) 에서는 유리섬유에 실레인기 처리로 인하여 유리섬유와 환원된 그래핀옥사이드가 결합을 형성하였고, 이러한 보강재들이 매트릭스 내에서 적절하게 분산되어서 고르게 네트워크 형성을 한 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 유리섬유에 실레인기 처리는 환원된 그래핀옥사이드와 상호작용을 통하여 폴리페닐렌설파이드 복합재료 내에서 균일한 분산에 영향을 미친다고 생각된다.



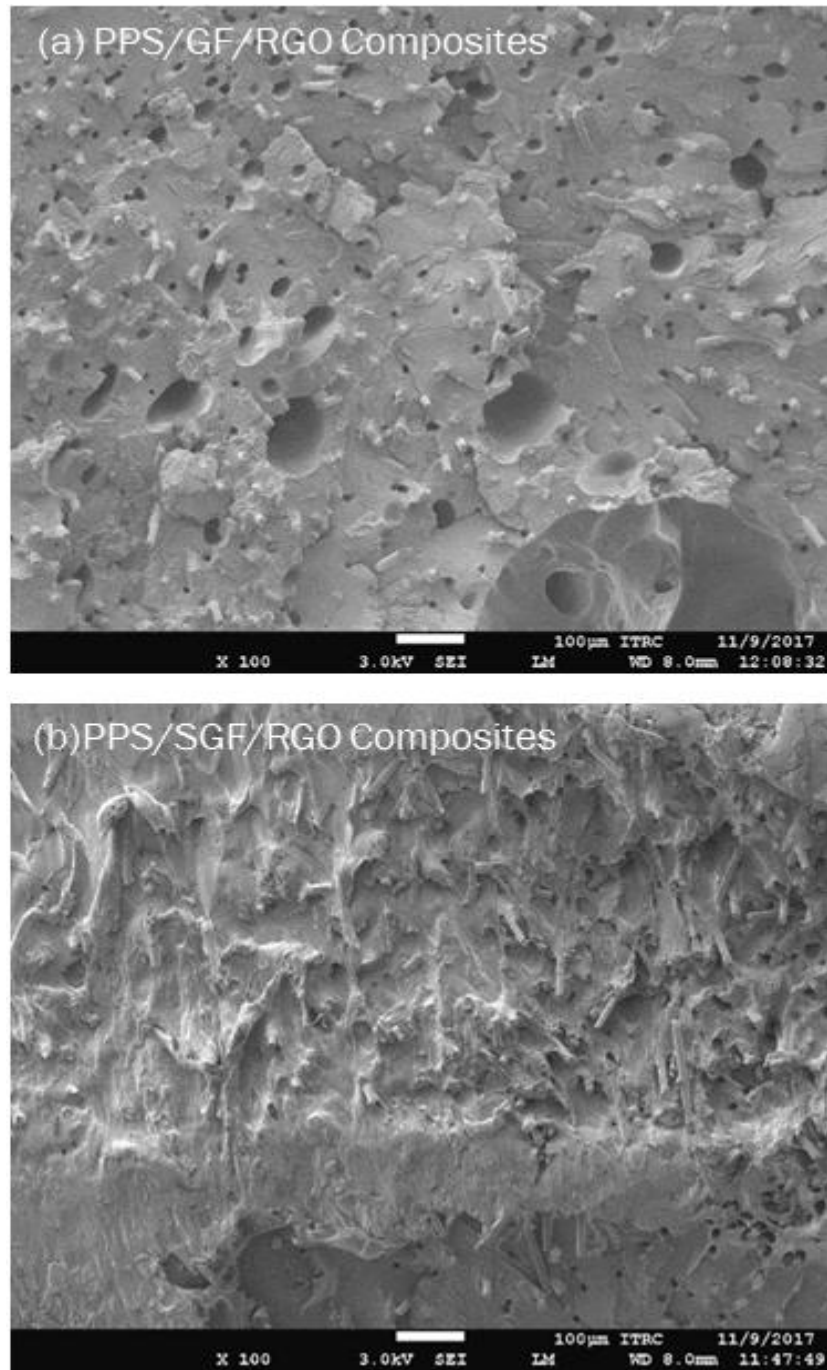


Figure 17. SEM image of (a) PPS/GF/RGO composites, (b) PPS/SGF/RGO composites.

### 4.6.3 열분해 특성

아무 처리하지 않은 유리섬유 복합재료에 비해 실레인을 처리한 유리섬유가 보강재로 첨가되면 어느 정도의 폴리페닐렌설파이드/실레인 처리된 유리섬유/환원된 그래핀옥사이드 복합재료의 열분해 특성인 TGA 그래프를 Figure 18에 나타내었다. Figure 18에서 (a) 번 그래프는 10 wt% 유리섬유에 실레인을 처리하였을 때 폴리페닐렌설파이드/실레인 처리된 유리섬유/환원된 그래핀옥사이드 복합재료의 내열 특성을 나타낸 것이고, (b) 번 그래프는 20 wt% 유리섬유에 실레인을 처리하였을 때 폴리페닐렌설파이드/실레인 처리된 유리섬유/환원된 그래핀옥사이드 복합재료의 내열 특성이다. 정확한 수치 비교를 위해 Table 14에 나타냈다.

유리섬유에 실레인기를 처리하여 복합재료를 만들었을 때의  $T_{max}$  값이 4.5.2에서 시행한 실험인 유리섬유에 실레인기를 처리하지 않았을 때보다 큰 값을 나타냈다. 이것은 실레인기를 유리섬유에 처리함으로써 실레인기를 중심으로 유리섬유와 환원된 그래핀옥사이드가 잘 결합되어 있고, 폴리페닐렌설파이드 매트릭스 내에 적절하게 분산되어 있다는 것으로 사료된다 [50,52]. 또한 유리섬유 함량인 10 wt%일 때 유리섬유에 실레인기를 첨가한 복합재료의  $T_{max}$  값을 보면 환원된 그래핀옥사이드를 첨가함에 따라 증가하게 되며, 3 % 함량을 첨가하였을 때  $T_{max}$  값이 552.4  $^{\circ}\text{C}$ 로 최대가 된다. 하지만 5 % 함량을 첨가하였을 때는  $T_{max}$  값이 548.31  $^{\circ}\text{C}$ 로 감소하게 되며, Table 14 에 나타낸  $T_{max}$  값을 통해 보강재의 최적함량이 3 wt%인 것을 알 수 있었다.

제조한 보강 복합재료에서 유리섬유 보강재의 함량을 20 wt%로 증가시킨 열분해 거동을 보면 (a)의 폴리페닐렌설파이드/10 wt% 실레인 처리된 유리 섬유/환원된 그래핀옥사이드 복합재료와 비슷한 경향성을 보였다. 일반적으로 유리섬유의 함량 증가할 때  $T_{max}$ 가 거의 변하지 않으므로 인하여 유리섬유는 복합재료의 열분해거동에는 거의 영향을 미치지 않는다 [49-51]. 따라서 열분해거동에서는 보강재인 유리섬유보다 환원된 그래핀옥사이드 보강재가 열적 성질에 영향을 미치는 것을 알 수 있고 그것은 열적 성질이 뛰어난 환원된 그래핀옥사이드의 특징 때문이다.

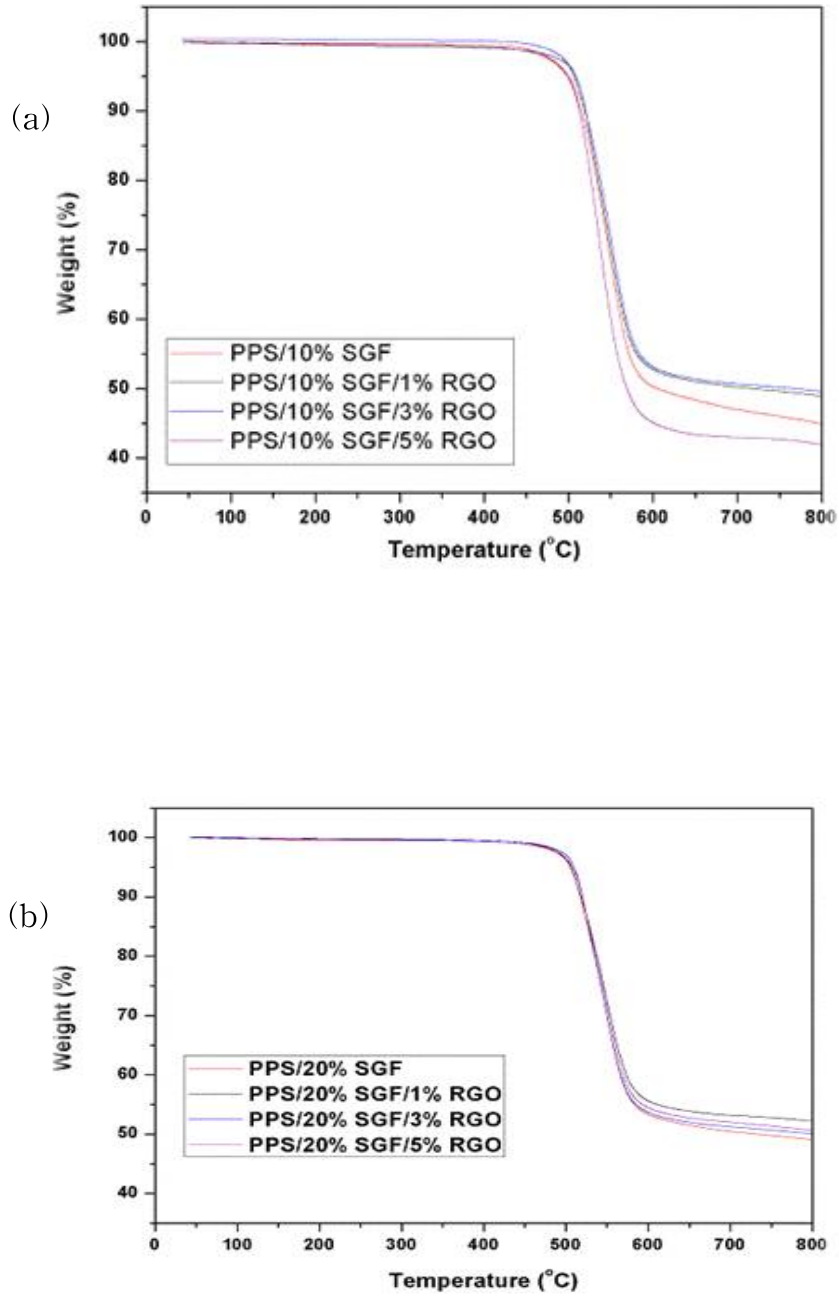


Figure 18. TGA curve of (a)PPS/10%SGF/RGO composites, (b)PPS/20%SGF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide.

Table 14.  $T_{\max}$  data of PPS/SGF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide

Samples	$T_{\max}$ (°C)
PPS/10%SGF	548.82
PPS/10%SGF/1%RGO	548.28
PPS/10%SGF/3%RGO	552.44
PPS/10%SGF/5%RGO	548.31
PPS/20%SGF	548.45
PPS/20%SGF/1%RGO	548.79
PPS/20%SGF/3%RGO	551.52
PPS/20%SGF/5%RGO	549.20

#### 4.6.4 기계적 특성

폴리페닐렌설파이드/실레인 처리된 유리섬유/환원된 그래핀옥사이드 복합재료의 기계적 물성을 비교하기 위해 인장강도 측정을 시행한 결과를 Figure 19, Figure 20에 그래프로 나타내었고, 정확한 수치를 Table15에 나타내었다. 아무처리하지 않은 유리섬유를 포함하는 복합재료에 비해 실레인을 처리 한 유리섬유를 도입하게 되면 인장강도가 20% 이상 증가하는 것을 확인하였다. 이는 실레인기 도입을 하게 되면 실레인기를 중심으로 유리섬유와 환원된 그래핀옥사이드가 안정적으로 결합을 하게 되어 매트릭스 내에 고르게 분산된 것으로 생각된다.

실레인 처리 된 유리섬유 함량에 따른 인장강도 변화를 살펴보았을 때 10% 첨가하였을 때보다, 20 % 첨가하였을 때 인장강도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 동일한 실레인 처리 된 유리섬유에서 환원된 그래핀옥사이드 함량에 의한 인장강도는 3 % 환원된 그래핀옥사이드에서 최대강도를 보였다. 환원된 그래핀옥사이드 함량이 증가할수록 매트릭스와 보강재간의 접착력이 강해지고 따라서 고분자 사슬의 움직임이 줄어들게 됨을 확인할 수 있다. 이는 보강재인 환원된 그래핀옥사이드와 유리섬유가 매트릭스 내에 계면 간 접착이 적절하게 이루어지고 있으며, 따라서 고분자의 유동성을 증가시켜 인장강도를 증가시키는 것으로 판단된다 [56]. 하지만 앞서 시행한 폴리페닐렌설파이드/환원된 그래핀옥사이드/유리섬유 복합재료의 인장강도와 마찬가지로 폴리페닐렌설파이드/실레인 처리된 유리섬유/5% 환원된 그래핀옥사이드에서는 인장강도가 감소하는 모습을 보였다. 환원된 그래핀옥사이드가 5wt% 이상에서는 많은 보강재의 첨가로 매트릭스와 보강재간의 효과적인 네트워크 형성에 한계가 있음을

알 수 있었으며 적절한 보강재가 매트릭스 내에 첨가될 때 복합재료 내에서 적절한 네트워크를 형성할 수 있음을 확인하였다 [56-60].

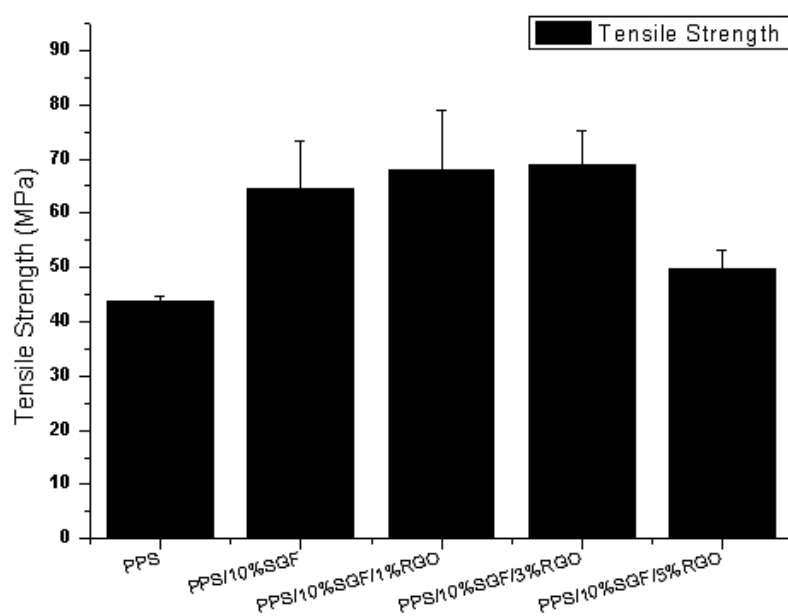


Figure 19. Tensile strength of PPS/10%SGF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide.



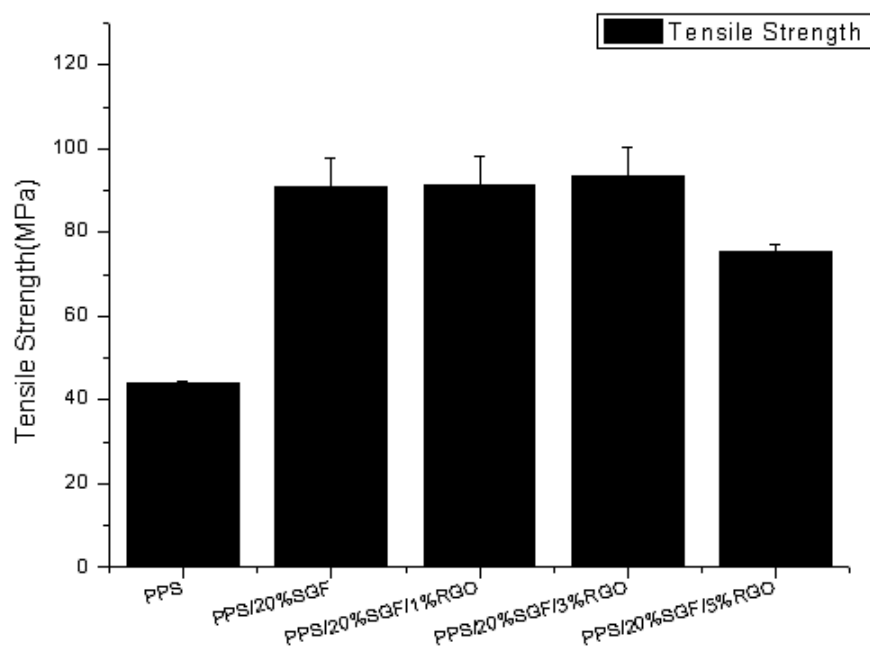


Figure 20. Tensile strength of PPS/20%SGF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide.

Table 15. Tensile strength data of PPS/SGF/RGO composites at various contents of reduced graphene oxide

Samples	Tensile strength (MPa)
PPS/10%SGF	77.6
PPS/10%SGF/1%RGO	78.1
PPS/10%SGF/3%RGO	79.9
PPS/10%SGF/5%RGO	58.4
PPS/20%SGF	90.9
PPS/20%SGF/1%RGO	91.3
PPS/20%SGF/3%RGO	93.4
PPS/20%SGF/5%RGO	75.2

## 제 5 장 결 론

본 연구에서는 열전도도가 낮은 엔지니어링 플라스틱인 폴리페닐렌설파이드에 열전도성과 기계적 특성을 부여하고자 하였다. 따라서 열전도성이 높은 보강재인 환원된 그래핀옥사이드와 기계적 물성을 향상시키기 위해 유리섬유를 이용하여 복합재료를 제조하였다.

첫 번째로, 폴리페닐렌설파이드 복합재료 제조 전 열전도도가 높은 보강재의 성질을 부여하고자 그래파이트로부터 그래핀옥사이드를 만들고 다시 환원과정을 거쳐 환원된 그래핀옥사이드를 제조를 통해 도입된 관능기의 정성 및 정량 분석을 시행하였다. 분석을 통하여 화학적 합성이 잘 일어남을 확인할 수 있었다.

두 번째로 아무처리 하지 않은 유리섬유에 아미노기가 달린 실레인을 처리함으로써 정량 분석을 통한 실레인기 도입을 확인하였다. 아무처리하지 않은 폴리페닐렌설파이드, 유리섬유, 실레인 처리된 유리섬유-환원된 그래핀옥사이드의 물에 의한 젖음성 측정으로 폴리페닐렌설파이드와 실레인 처리된 유리섬유-환원된 그래핀옥사이드의 접촉각 유사성을 확인하였고, 아무처리하지 않은 유리섬유 보다는 실레인을 처리한 유리섬유가 폴리페닐렌설파이드의 계면 접착력을 증가시켜 보강재로 이용가능함을 알 수 있었다.

세 번째로 환원된 그래핀옥사이드를 포함하는 복합재료의 경우 환원된 그래핀옥사이드 함량이 증가함에 따라 열전도도, 열분해 거동을 통해 열전도도, 열안정성이 증가함을 확인할 수 있었다. 그래핀옥사이드의 함량에 따른 기계적 물성은 크게 증가하지 않아 기계적 강도를 보완하기 위

해서 유리섬유를 통해 확인하였다.

네 번째로 아무처리하지 않은 10 wt% 유리섬유를 포함하는 복합재료의 경우 환원된 그래핀옥사이드 함량 증가에 따라 열전도도는 증가하였지만, 유리섬유가 포함되지 않는 복합재료의 수치와는 거의 비슷하였다. 열안정성과 기계적 특성은 불규칙하게 증가 하였다가 감소하였다. 아무처리하지 않은 20 wt% 유리섬유의 함량을 포함하는 복합재료의 경우에도 10 wt% 일 때 보다 기계적 특성은 증가하였지만 열적 특성은 비슷한 경향성을 보였다.

마지막으로 실레인 처리 된 10 wt% 유리섬유를 포함하는 복합재료의 경우 유리섬유와 환원된 그래핀옥사이드 함량 증가에 따라 열전도도, 열안정성, 기계적 물성이 함께 상승하는 결과를 얻을 수 있었다. 실레인 처리된 20 wt% 유리섬유를 포함하는 복합재료에서는 열분해 거동은 비슷한 경향성을 보였지만, 열전도도 및 기계적 특성은 증가함을 확인하였다. 또한 열적, 기계적 분석을 통하여 환원된 그래핀옥사이드가 3 wt%, 유리섬유가 20 % 일 때 보강재의 최적함량임을 알 수 있었다.

따라서 본 연구에서 제조한 복합재료는 실레인 처리한 유리섬유/환원된 그래핀옥사이드 보강 복합재료 사용되어 폴리페닐렌설파이드의 단점인 열적, 기계적 특성을 향상 시킬 수 있었고, 이 복합 재료는 자동차, 전자 및 전기 분야에서 열적, 기계적 성능을 가진 부품으로 활용 가능할 것이라고 생각된다.

## 참고문헌

- [1] 조철, 환경 관련 규제의 강화와 자동차 관련 기술개발 방향, KIET 산업경제 2002, 15-29.
- [2] 윤석환, 정철휘, 민문홍, 서원진, 자동차용 화학소재 자동차용 섬유 화학소재 개발 동향, 공업화학전망, 2013, 16(6), 26-36.
- [3] 김기석, 배경민, 오상엽, 서민강, 강창기, 박수진, 자동차 경량화를 위한 탄소섬유강화 복합재료의 동향, Elastomers and composites, 2012, 47(1).
- [4] 최기대, 엔지니어링 플라스틱 기술 동향, 고분자과학과 기술, 2009, 20.
- [5] Mittal, V. (Ed.), High performance polymers and engineering plastics. John Wiley and Sons, 2011, 269-330.
- [6] Thwe, M. M., and Liao, K, Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo - glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002, 33(1), 43-52.
- [7] Rezaei, F., Yunus, R., and Ibrahim, N. A, Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites, Materials and Design, 2009, 30(2), 260-263.
- [8] Hill, R. F., and Supancic, P. H., Thermal conductivity of platelet filled polymer composites, Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(4), 851-857.

- [9] 이횡래, 하성민, 유영재, 이성구, 열전도성 고분자 복합재료의 최신 연구동향, *Polymer Science and Technology*, 2013, 24(1), 30-37.
- [10] 이영준, 백남중, 홍창민. PPS(Polyphenylene Sulfide)의 특성 및 응용분야, *고분자과학과 기술* 2007, 18, 20-25.
- [11] Luo, D., Zhang, G., Liu, J., and Sun, X, Evaluation criteria for reduced graphene oxide, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(23), 11327-11335.
- [12] Thomas, H. R., Day, S. P., Woodruff, W. E., Vallés, C., Young, R. J., Kinloch, I. A., and Rourke, J. P, Deoxygenation of graphene oxide: reduction or cleaning, *Chemistry of Materials*, 2013, 25(18), 3580-3588.
- [13] Andrijanto, E., Shoelarta, S., Subiyanto, G., and Rifki, S, Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent, In *AIP Conference Proceedings*, 2016, Vol. 1725, No. 1, 20003.
- [14] Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoo, N., and Trada, M., A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites, *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42, 856-873
- [15] Palanikumar, K., Karunamoorthy, L., and Karthikeyan, R, Assessment of factors influencing surface roughness on the machining of glass fiber-reinforced polymer composites, *Materials and design*, 2006, 27(10), 862-871.
- [16] Agarwal, B. D., and Broutman, L. J, *Analysis and performance of fiber composites*, 1990.
- [17] Thostenson, E. T., Ren, Z., and Chou, T. W, *Advances in the*

science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites science and technology*, 2001, 61(13), 1899–1912.

[18] Che, D., Saxena, I., Han, P., Guo, P., Ehmann, K. F, Machining of carbon fiber reinforced plastics/polymers: a literature review, *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2014, 136(3), 34001.

[19] Goyal, R.K., Samant, S.D., Thakar, A.K., and Kadam, A., Electricla properties of polymer/expanded graphite nanocomposites with low percolation, *Journal of Physics D: Applied Physics* 2010, 43, 365404–365410.

[20] Oyama, H. T., Matsushita, M., and Furuta, M, High performance reactive blends composed of poly (p-phenylene sulfide) and ethylene copolymers, *Polymer journal*, 2011, 43(12), 991–999.

[21] Rajan, C. R., Ponrathnam, S., Nadkarni, V. M, Poly (phenylene sulfide): Polymerization kinetics and characterization, *Journal of applied polymer science*, 1986, 32(4), 4479–4490.

[22] Deng, S., Lin, Z., Xu, B., Qiu, W., Liang, K., and Li, W, Isothermal crystallization kinetics, morphology, and thermal conductivity of graphene nanoplatelets/polyphenylene sulfide composites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 118(1), 197–203.

[23] Hill, H. W and Brady, D. G, Properties, environmental stability, and molding characteristics of polyphenylene sulfide. *Polymer Engineering & Science*, 1976, 16(12), 831–835.

[24] Chung, D. D. L, Materials for thermal conduction, *Applied*

thermal engineering, 2001, 21(16), 1593–1605.

[25] Huang, N. M., Lim, H. N., Chia, C. H., Yarmo, M. A., Muhamad, M. R, Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide, International journal of nanomedicine, 2011, 6, 3443.

[26] Chen, H., Ginzburg, V. V., Yang, J., Yang, Y., Liu, W., Huang, Y, and Chen, B, Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications, Progress in Polymer Science, 2016, 59, 41–85.

[27] Compton, O. C., and Nguyen, S. T, Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon based materials, small, 2010, 6(6), 711–723.

[28] Jang, H. K., Kim, H. I., Dodge, T., Sun, P., Zhu, H., Nam, J. D., and Suhr, J, Interfacial shear strength of reduced graphene oxide polymer composites, Carbon, 2014, 77, 390–397.

[29] Han, Z., and Fina, A, Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review, Progress in polymer science, 2011, 36(7), 914–944.

[30] Park, S. J., and Jin, J. S, Effect of silane coupling agent on mechanical interfacial properties of glass fiber reinforced unsaturated polyester composites, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2003, 41(1), 55–62.

[31] Gonon, L., Momtaz, A., Van Hoyweghen, D., Chabert, B., Gérard, J. F., & Gaertner, R , Physico Chemical and micromechanical analysis of the interface in a poly (phenylene sulfide)/glass fiber



composite—a microbond study, *Polymer composites*, 1996, 17(2), 265–274.

[32] Lee, B. S., and Chun, B. C., Effect of nylon66 addition on the mechanical properties and fracture morphology of poly (phenylene sulfide)/glass fiber composites, *Polymer composites*, 2003, 24(1), 192–198.

[33] Glesias, J. G., González-Benito, J., Aznar, A. J., Bravo, J., and Baselga, J, Effect of glass fiber surface treatments on mechanical strength of epoxy based composite materials, *Journal of colloid and interface science*, 2002, 250(1), 251–260.

[34] 민경집, 고분자 컴파운딩 공정의 최신 개발동향, *Polymer Science and Technology*, 1991, 2(4), 239–249.

[35] Shalin, R. E. , *Polymer matrix composites* ,1995, 228–246

[36] 김월룡, 고분자 사출성형 기술동향, *Polymer Science and Technology*, 2009, 20(1), 30–39.

[37] Feng, H., Wang, X., and Wu, D, Fabrication of spirocyclic phosphazene epoxy-based nanocomposites with graphene via exfoliation of graphite platelets and thermal curing for enhancement of mechanical and conductive propertie, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(30), 10160–10171.

[38] Tong, X., Wang, H., Wang, G., Wan, L., Ren, Z., Bai, J., and Bai, J, Controllable synthesis of graphene sheets with different numbers of layers and effect of the number of graphene layers on the specific capacity of anode material in lithium-ion batteries, *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(5), 982–989.

- [39] Wang, H., and Hu, Y. H, Graphene as a counter electrode material for dye-sensitized solar cells, *Energy and Environmental Science*, 2012, 5(8), 8182–8188.
- [40] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., and Ruoff, R. S, The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1), 228–240.
- [41] Xu, C., Shi, X., Ji, A., Shi, L., Zhou, C., and Cui, Y, Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants, *PloS one*, 2015, 10(12), 144842.
- [42] Tang, Y., Liu, Y., Guo, W., Chen, T., Wang, H., Yu, S., and Gao, F, Highly oxidized graphene anchored Ni (OH) <sub>2</sub> nanoflakes as pseudocapacitor materials for ultrahigh loading electrode with high areal specific capacitance, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(43), 24866–24876.
- [43] Dong, Y., Zhu, Y., Zhao, Y., Liu, F., Wang, E., and Fu, Y. , Enhance interfacial properties of glass fiber/epoxy composites with environment-friendly water-based hybrid sizing agent, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 102, 357–367.
- [44] Park, S. J., Choi, W. K., Kim, B. J., Min, B. G., and Bae, K. M, Effects of sizing treatment of carbon fibers on mechanical interfacial properties of nylon 6 matrix composites. *Elastomers and Composites*, 2010, 45(1), 2–6.
- [45] Adamson, A. W ,Gast, A. P, *Physical chemistry of surfaces*, 1967
- [46] Hoecker, F., and Karger Kocsis, J, Surface energetics of carbon fibers and its effects on the mechanical performance of CF/EP

- composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59(1), 139–153.
- [47] Ma, K., Chung, T. S., and Good, R. J, Surface energy of thermotropic liquid crystalline polyesters and polyesteramide, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 1998, 36(13), 2327–2337.
- [48] Yang, S. Y., Lin, W. N., Huang, Y. L., Tien, H. W., Wang, J. Y., Ma, C. C. M., and Wang, Y. S, Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites, *Carbon*, 2011, 49(3), 793–803.
- [49] Zhang, B., Asmatulu, R., Soltani, S. A., Le, L. N., and Kumar, S. S, Mechanical and thermal properties of hierarchical composites enhanced by pristine graphene and graphene oxide nanoinclusions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(19).
- [50] Kalaprasad, G., Pradeep, P., Mathew, G., Pavithran, C., and Thomas, S, Thermal conductivity and thermal diffusivity analyses of low-density polyethylene composites reinforced with sisal, glass and intimately mixed sisal/glass fibre, *Composites Science and Technology*, 2000, 60(16), 2967–2977.
- [51] Gu, J., Du, J., Dang, J., Geng, W., Hu, S., and Zhang, Q, Thermal conductivities, mechanical and thermal properties of graphite nanoplatelets/polyphenylene sulfide composites, *RSC Advances*, 2014, 4(42), 22101–22105.
- [52] Hwang, S, Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Magnesium Oxide Reinforced Polyamide-66 Composites, *Elastomers and Composites*, 2015, 50(3), 205–209.
- [53] Xing, J., Deng, B., and Liu, Q, Effect of graphene nanoplatelets

on the performance of polyphenylene sulfide composites produced by melt intercalation, *High Performance Polymers*, 2017.

[54] Wang, W., Zhao, G., Guan, Y., Wang, J., and Wang, C, Study on effects of short glass fiber reinforcement on the mechanical and thermal properties of PC/ABS composites, *Journal of applied polymer science*, 2014, 131(17).

[55] Zhang, M., Wang, X., Li, C., Bai, Y., Cheng, B., and Li, Z, Effects of hydrogen bonding between MWCNT and PPS on the properties of PPS/MWCNT composites, *RSC Advances*, 2016, 6(95), 92378–92386.

[56] Parhizkar, M., Shelesh-Nezhad, K., and Rezaei, A. Mechanical and thermal properties of Homo-PP/GF/CaCO<sub>3</sub> hybrid nanocomposites, *Advances in materials research—an international journal* , 2016, 5(2), 121–130.

[57] Lee, J. K., Kim, S. Y., and Ju, C. S, Improvement of tensile strength of polyester resin using silica/chopped glass fiber modified by coupling agent, *Korean Chemical Engineering Research*, 2012, 50(1), 30–34.

[68] Charifou, R., Gouanvé, F., Fulchiron, R., and Espuche, E, Polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites: synergistic effect of designed filler modification and compatibilizing agent on the morphology, thermal, and mechanical properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2015, 53(11), 782–794.

[59] Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., and Young, R, Hybrid multifunctional graphene/glass-fibre polypropylene composites,

Composites Science and Technology, 2016, 137, 44-51.

[60] Jeong, D., Oh, S., Kim, S., and Lee, J, Effect of Coupling agents on the joint strength during compounding of glass-fiber reinforced Polyphenylene sulfide for light weight automobile head-lamp, 한국자동차공학회 추계학술대회 및 전시회, 2015, 1121-1122.

## **Abstract**

The combined effect of glass fiber/reduced graphene oxide reinforcement on the mechanical and thermal properties of polyphenylene sulfide composites.

Juhee Byeon

Department of Biosystems & Biomaterials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

These days, a research that is related to automobile and advanced electronic materials has been concentrated on weight reduction of materials. In particular, a competition in the development of lightweight materials is intensifying due to various issues such as responding to environmental regulations and electric cars. In addition, various materials such as light metal materials are being replaced by carbon-based materials and high-performance plastic materials.

In this study, Polyphenylene Sulfide/ Silane treated glass fiber/ Reduced graphene oxide composites were prepared by melt-compounding method (Twin screw extruder) in order to determine the possibility of using silane treated glass fiber and reduced graphene oxide reinforcements in the polymer

-based composite. The effects of reduced graphene oxide, glass fiber reinforcement content on the thermal conductivity and mechanical properties of the PPS/SGF/RGO composites were investigated. Also, glass fiber and reduced graphene oxide were silane treated using APTES silane coupling agents.

The structural changes of the reduced graphene oxide are observed by Raman spectroscopy and FT-IR. The qualitative and quantitative analysis of functional groups on the glass fiber and reduced graphene oxide were confirmed by XPS. And then, Thermal stabilities and Thermal conductivities were analyzed by Thermogravimetric analysis and C-Therm TCi. Mechanical properties were examined by Universal Testing Machine(UTM). Surface properties were investigated by Scanning electron microscopy(SEM).

The result showed that the addition of reduced graphene oxide filler to the polyphenylene sulfide matrix led to a large increase in thermal conductivity of the PPS/SGF/RGO composites and the optimum ratio of reduced graphene oxide was found to be 3% as far as the thermal properties is concerned. Moreover, the addition of the glass fiber to the Polyphenylene sulfide matrix led to a increase in mechanical properties.

These results indicated that the thermal properties as well as the mechanical properties of PPS-based composites were enhanced by adding Silane treated glass fiber and reduced graphene oxide in the composite materials

---

**Keywords : Poly(phenylene sulfide), Reduced graphene oxide, Glass fiber, Silane treated glass fiber, Polymer matrix composites, Thermal properties, Mechanical properties .**

**Student Number : 2016-21474**